



TITLE:

マイクロ単位操作の設計理論の確立と高効率デバイス開発

AUTHOR(S):

長谷部, 伸治

CITATION:

長谷部, 伸治. マイクロ単位操作の設計理論の確立と高効率デバイス開発. 2005

ISSUE DATE:

2005-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/80158>

RIGHT:

マイクロ単位操作の設計理論の確立と 高効率デバイス開発

課 題 番 号 (14350409)

平成14年度～平成16年度科学研究費補助金

(基盤研究(B)(2))研究成果報告書

平成17年5月

研究代表者 長谷部 伸治

(京都大学大学院工学研究科 教授)

1. はしがき

本報告書は、平成14年4月から平成17年3月までに行われた、科学研究費補助金（基盤研究(B)(2)）の研究成果についてまとめるものである。皆様のご批判とご助言を期待する次第である。

1.1 研究組織

研究代表者 長谷部 伸治（京都大学工学研究科・教授）
研究分担者 橋本 伊織（京都大学工学研究科・教授）¹⁾
研究分担者 前 一廣（京都大学工学研究科・教授）
研究分担者 大嶋 正裕（京都大学工学研究科・教授）
研究分担者 加納 学（京都大学工学研究科・助教授）
研究分担者 野田 賢（京都大学工学研究科・助手）²⁾
研究分担者 牧 泰輔（京都大学工学研究科・助手）
研究分担者 木原 伸一（京都大学工学研究科・講師）³⁾

職名は研究終了時。

なお、1) 平成14年度末にて停年退職

2) 平成16年8月奈良先端科学技術大学院大学に転出

3) 平成15年4月採用

1.2 交付決定額（配分額）

（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合計
平成14年度	6,600	0	6,600
平成15年度	6,400	0	6,400
平成16年度	3,400	0	3,400
総計	16,400	0	16,400

主要購入備品

平成14年度:卓上型マシニングセンタ（株）ピーエムティー製Micro MC

1.3 研究発表

[学術論文]

- (1) Kazuhiro Mae, Taisuke Maki, Isao Hasegawa, Umon Eto, and Nobuaki Honda, “Development of a New Micromixer Based on Split/Recombination for Mass Production and its application to Soap Free Emulsifier,” Chem Eng. J., 101/1-3, 31-38, (2004).
- (2) Y. Okubo, “Microchannel devices for the coalescence of dispersed droplets

- produced for use in rapid extraction processes,” Chem Eng. J., 101/1-3, 39-48, (2004).
- (3) Michiya Takagi, Taisuke Maki, Minoru Miyahara and Kazuhiro Mae, “Production of Titania Nanoparticles by using a New Microreactor Assembled with Same Axle Dual Pipe,” Chem. Eng. J., 101/1-3, 269-276, (2004).
 - (4) Nobuaki Aoki, Shinji Hasebe, Kazuhiro Mae, “Mixing in microreactors: Effectiveness of lamination segments as a form of feed on product distribution for multiple reactions,” Chem. Eng. J., 101/1-3, 323-331 (2004).
 - (5)* Osamu Tonomura, Shotaro Tanaka, Masaru Noda, Manabu Kano, Shinji Hasebe, and Iori Hashimoto: "CFD-Based Optimal Design of Manifold in Plate-Fin Microdevices", Chem. Eng. J., 101/1-3, pp.397-402 (2004)
 - (6)* 牧泰輔, 南裕己, 上山友秀, 前一廣, 松山秀人, 寺本正明, "マイクロ流路への適用を考えた金属担持炭素触媒膜の作製法の検討とその評価", 化学工学論文集, 30(2), 122-128, (2004).
 - (7) Hideharu Nagasawa , Nobuaki Aoki, and Kazuhiro Mae, “Design of a New Micromixer for Instant Mixing Based on Collision of Micro Segment,” Chem. Eng. Technol., 28 (3) 28(3), 324-330, (2005)
 - (8) Kunio Yube, Kazuhiro Mae, “Efficient Oxidation of Aromatics with Peroxides under Severe Conditions using a Micro Reaction System,” Chem. Eng. Technol., 28(3), 331-336, (2005).
 - (9)* Taisuke Maki, Tomohide Ueyama and Kazuhiro Mae, “Methanol Decomposition by Use of Assemble-Type Microreactor,” Chem. Eng. Technol., 28 (4), 494-500, (2005).
 - (10) Tatsuya Kawaguchi, Hiroyuki Miyata, Kikuo Ataka, Kazuhiro Mae, and Jun-ichi Yoshida, “Room Temperature Swern Oxidation Using Micro Flow System,” Angew. Chem. Int. Ed. in press.

[国際学会]

- (11)* Osamu Tonomura, Manabu Kano, Shinji Hasebe, and Iori Hashimoto: “CFD-based Analysis of Heat Transfer and Flow Pattern in Plate-Fin Micro Heat Exchangers,” Proceedings of International Symposium on Design, Operation and Control of Chemical Plants (PSE Asia 2002), pp.109-114, Taipei, Taiwan, Dec. 4-6 (2002)
- (12)* Takayuki Hirano and Masahiro Ohshima, “Design of a Coaxial Multi-Layered Micro-Tube Device as a Micro-chemical Process,” Proceedings of International Symposium on Design, Operation and Control of Chemical Plants (PSE Asia 2002), pp.629-633, Taipei, Taiwan, Dec. 4-6 (2002).

- (13)* Takayuki Hirano, Hiroyuki Inukai, Keigo Hanaki, Masahiro Ohshima, "A coaxial multi-layered Micro Tube device for micro-chemical processing", p 99-100, Proceedings of the 7th International Conference on Microreaction Technology (IMRET-7), (2003)
- (14)* Taisuke Maki, Tomohide Ueyama and Kazuhiro Mae, "Development of a New Catalytic Microreactor Assembled with Noble Carbon Membrane Catalyst and Reactor Elements for Methanol Decomposition," Proceedings of the 7th International Conference on Microreaction Technology (IMRET-7), Lausanne, Switzerland, Sept. 7-10, pp.185-187 (2003).
- (15) Nobuaki Aoki, Kazuhiro Mae, Shinji Hasebe, "Mixing in Microreactors: Influence on Yield for Multiple Reactions," Proceedings of the 7th International Conference on Microreaction Technology (IMRET-7), Lausanne, Switzerland, Sept. 7-10, pp.306-308 (2003)
- (16)* Osamu Tonomura, Shotaro Tanaka, Masaru Noda, Manabu Kano, Shinji Hasebe, and Iori Hashimoto, "CFD-based optimal design of manifold in plate-fin microdevices," Proceedings of the 7th International Conference on Microreaction Technology (IMRET-7), Lausanne, Switzerland, Sept. 7-10, pp.334-336 (2003).
- (17)* Keigo Hanaki, Shinichi Kihara, Masahiro Ohshima, "A Device Using Shear Force Filed in Micro-space for shear driven Continuous Chromatographic Separation, The Second International Workshop on Micro Chemical Plants, Awaji, Japan, Feb. 3-4, pp-7, p.43, (2004)
- (18) Kazuhiro Mae, "Challenge to a New Chemical Process Technology in Next Generation –Possibility of Chemical Processing Using Micro Space," Prepr. of Int. Symposium on Innovative Reaction Fields, Tokyo, Sep.13-14, pp.101-114 (2004).
- (19)* Toku Fujioka, Osamu Tonomura, Manabu Kano, Masaru Noda, and Shinji Hasebe, "Operation of Micro Chemical Plants When Blockage Occurs: Application of Micro Chemical Process Simulator," The Second International Workshop on Micro Chemical Plants, Awaji, Japan, Feb. 3-4, p 42 (2004)
- (20)* Osamu Tonomura, Hitoshi Nakanishi, Masaru Noda, Manabu Kano, and Shinji Hasebe, "Optimal Design Approach for Microreactors with Uniform Residence Time Distribution," The Second International Workshop on Micro Chemical Plants, Awaji, Japan, Feb. 3-4, p 41 (2004)
- (21)* Masaru Noda, Osamu Tonomura, Manabu Kano, and Shinji Hasebe, "Simultaneous Optimization Approach for Thermal-Fluid Design of a Microreactor based on Simplified Compartment Models," The Second International Workshop on Micro Chemical Plants, Awaji, Japan, Feb. 3-4, p 31 (2004)

- (22) *Taisuke Maki, Tomohide Ueyama and Kazuhiro Mae, "Hydrogen Production by Use of an Assembling Type Multi-stage Microreactor," The Second International Workshop on Micro Chemical Plants, Awaji, Japan, Feb. 3-4, pp.39 (2004).
- (23) Nobuaki Aoki, Shinji Hasebe and Kazuhiro Mae; "Mixing in Microreactors: Influence of the Sizes and Shapes of Feed Segments on Product Composition," Proceedings of The 10th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE), CD-ROM, 4B-01, Kitakyushu, Japan, Oct. 17-21 (2004).
- (24) Taisuke Maki, Yoshikage Ohmukai, Hideharu Nagasawa and Kazuhiro Mae; "Production of Polymer Nanoparticles by Immersion Precipitation using Micromixer -Development of the Evaluation Method of the Mixing Performance of Micromixers," Proceedings of The 10th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE), CD-ROM, 4B-02, Kitakyushu, Japan, Oct. 17-21(2004).
- (25) *Noriyuki Kitao, Taisuke Maki, Hiroyuki Ogawa and Kazuhiro Mae; "Hydrogen Production by Use of an Assembling Type Multi-Stage Microreactor," Proceedings of The 10th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE), CD-ROM, 1P-08-030, Kitakyushu, Japan, Oct. 17-21 (2004).
- (26) *Masaru Noda, Osamu Tonomura, Manabu Kano, and Shinji Hasebe, "Systematic Approach for Thermal-Fluid Design of Microreactors," The 10th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE), CD-ROM, Kitakyushu, Japan, Oct. 17-21 (2004).
- (27) *Osamu Tonomura, Masaru Noda, Manabu Kano, and Shinji Hasebe, "Optimal Design Approach for Microreactors with Uniform Residence Time Distribution," The 10th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE), CD-ROM, Kitakyushu, Japan, Oct. 17-21 (2004).
- (28) *Toku Fujioka, Osamu Tonomura, Manabu Kano, Masaru Noda, and Shinji Hasebe, "Development of Micro Chemical Process Simulator: Design and Operation of Plate-Fin Microdevice," The 10th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE), CD-ROM, Kitakyushu, Japan, Oct. 17-21 (2004).
- (29) Haruo Shikuma, Ketaro Taki, Shin-ichi Kihara and Masahiro Ohshima, "Stress-induced Nano-cellular Foaming of Poly (methylmetacrylate) (PMMA)," 6th Japan-Korea Symposium on Material & Interfaces, October 21-24, p106 (2004).
- (30) Hideaki Mizutani, Haruo Shikuma, Shin-ichi Kihara and Masahiro Ohshima, "CO₂ assisted Infusion of Carbon Nanotube into Termoplastic Polymer Surface," 6th Japan-Korea Symposium on Material & Interfaces, October 21-24, p105 (2004).
- (31) *Osamu Tonomura, Masaru Noda, Manabu Kano, and Shinji Hasebe,

“Thermo-fluid Design Approach to Microreactors with Uniform Temperature and Residence Time Distribution,” AIChE Annual Meeting, paper 430d, Austin, TX, Nov. 7-12 (2004).

- (32) Nobuaki Aoki, Shinji Hasebe, Kazuhiro Mae, “Design of Feed Segments: Influences of Sizes and Shapes on Product Composition of Multiple Reactions,” AIChE Annual Meeting, Paper No. 534b, Austin, TX, USA, Nov. 7-12 (2004).
- (33) Tatsuya Kawaguchi, Hiroyuki Miyata, Kikuo Ataka, Kazuhiro Mae, Jun-ichi Yoshida “Swern Oxidation Reactions Using a Micromixer,” The 3rd International Workshop on Micro Chemical Plants, OP-3, Awaji, Feb. 2 -3 (2005).
- (34) Nobuaki Aoki, Shinji Hasebe, Kazuhiro Mae, “Design of Fluid Segments in Microreactors: Influences of Arrangements and Shapes of Fluid Segments on Product Composition,” The 3rd International Workshop on Micro Chemical Plants, PP-16, Awaji, Feb. 2 -3(2005).
- (35)* Taisuke Maki, Noriyuki Kitao, Kazuhiro Mae, “Steam Reforming of Methanol by Use of an Assembling Type Multi-stage Microreactor,” The 3rd International Workshop on Micro Chemical Plants, Awaji, Japan, Feb. 2-3, pp.33 (2005).
- (36)* Osamu Tonomura, Manabu Kano, Shinji Hasebe, and Masaru Noda, “Optimal Design of Plate-fin Microreactors for Highly Exothermic Reactions,” The Third International Workshop on Micro Chemical Plants, Awaji, Japan, Feb. 2-3, p 35 (2005).
- (37)* Toku Fujioka, Osamu Tonomura, Manabu Kano, and Shinji Hasebe, “Fault Diagnosis for Stacked Micro Chemical Plants,” The Third International Workshop on Micro Chemical Plants, Awaji, Japan, Feb. 2-3, p 61 (2005).

[国内学会]

- (38) 殿村修, 加納学, 長谷部伸治, 橋本伊織 : 「CFD シミュレーションによるマイクロ熱交換器の特性解析」 化学工学第 67 年会, Fukuoka (2002)
- (39) 上山友秀、牧 泰輔、前 一廣 : 「Ni 高分散炭素膜を用いたアセンブル型マイクロリアクターによるメタノール分解反応」、化学工学会第 68 年会、東京、3/23-25、C113 (2003)
- (40) 殿村修, 田中章太郎, 斉藤隆寛, 野田賢, 加納学, 長谷部伸治, 橋本伊織 : 「マイクロ分配器の流動特性解析と設計」 化学工学第 68 年会, Tokyo (2003).
- (41) 平野貴之、犬飼浩之、大嶋正裕 : “多重同軸管型マイクロデバイス” 化学工学会、第 68 年会、東京 CD-ROM C104 (2003)
- (42) 殿村修, 野田賢, 加納学, 長谷部伸治 : 「簡易流動モデルに基づくマイクロリアクタ

の最適設計手法」化学工学第 69 年会, Osaka, N205 (2004).

- (43) 野田賢, 殿村修, 加納学, 長谷部伸治:「マイクロリアクタの熱的設計手法の開発」化学工学第 69 年会, Osaka, N206 (2004).
- (44) 藤岡徳, 殿村修, 野田賢, 加納学, 長谷部伸治:「閉塞発生時のマイクロ化学プロセスの運転に関する検討」化学工学第 69 年会, Osaka, N209 (2004)
- (45) 花木恵悟、木原伸一、大嶋正裕:“せん断駆動型連続クロマト分離デバイスの開発”、第 69 年会、堺、CD-ROM L106、(2004)
- (46) 志熊治雄、大嶋正裕:「二酸化炭素による可塑化効果を利用した常温塑性加工」プラスチック成形加工学会 成形加工シンポジア ‘04、11 月 23 日、G205、pp.315-318 (2004).
- (47) 水谷英章、志熊治雄、大嶋正裕:「CO₂ を利用したカーボンナノチューブのポリマー表面の注入」、プラスチック成形加工学会 成形加工シンポジア ‘04、11 月 23 日、G202、pp. 309-310 (2004).
- (48) 殿村修, 加納学, 長谷部伸治, 野田賢:「反応条件制御型マイクロ流路の最適形状設計手法」化学工学第 70 年会, Nagoya, J208 (2005).
- (49) 河野裕之、牧 泰輔、前 一廣:「触媒反応場の制御を目的とした操作の検討」、化学工学会第 70 年会、名古屋、3/22-24、J207 (2005)
- (50) 喜多尾典之、牧 泰輔、前 一廣:「Cu/Zn 担持炭素触媒膜マイクロリアクターを用いたメタノールからの選択的水素製造」、化学工学会第 70 年会、名古屋、3/22-24、J318 (2005)

[出版物]

- (51) 前一廣、長谷部伸治 (分担執筆):“マイクロリアクター ー新時代の合成技術ー,” 10-11 章、CMC 出版 (2003).
- (52) Shinji Hasebe (Partially contributed), “Design and operation of micro-chemical plants - Bridging the gap between nano, micro and macro technologies -,” Process Systems Engineering 2003, Computer-Aided Chemical Engineering, Elsevier, Vol. 15, pp.89-100 (2003).
- (53) 吉田潤一 (編), 長谷部伸治 (分担執筆), “マイクロ化学プラントの設計と制御,” ロボット・マイクロ合成の最前線, 13 章, 化学同人 (2004)

※ 発表論文番号の右肩に * を記したものを付録に示す。

1.4 研究成果による工業所有権の出願・取得状況

なし

2. 研究概要

1) マイクロ単位操作の設計理論の開発

数値流体力学 (CFD) シミュレーションおよびデバイス製作・実験を通して、並列化されたマイクロ流路間の流量分布が、装置形状と装置内圧損に大きく依存することを明らかにした。また、圧力損失コンパートメントモデルを用いた簡易流動シミュレーションと CFD シミュレーションを組み合わせた 2 ステップ設計法を提案し、流量分布制約などの複雑な設計条件の下で、マイクロリアクタの最適な構造・形状・サイズを効率的に決定できることを示した。さらに、流量と望ましい滞留時間分布が与えられたとき、その条件を満たす装置サイズと形状を求める設計法を開発し、構築した電気伝導度検出システムにより提案設計法の有効性を確認した。

2) 多重同軸マイクロチューブで作られた炭酸カルシウムの結晶形態

多重同軸マイクロチューブを用いた塩化カルシウムと炭酸ナトリウムの混合反応により炭酸カルシウムを生成させるプロセスにおいて、生成される結晶構造とマイクロチューブの設計・操作条件との因果関係を明らかにする研究を行った。その結果、マイクロチューブを使うことにより、反応液界面における過飽和度を高く保つことができ、低温では、バテライトと呼ばれる球状の結晶が高い収率で得られることが明らかになった。

3) アセンブル型マイクロリアクター用金属担持炭素膜触媒の開発とメタノール改質器への応用

開発したアセンブル型マイクロリアクターを水素製造用の改質器として適用するために、金属を高分散した膜型触媒の作製を試みるとともに、実際にメタノールの改質を行い、その性能を評価した。その結果、ポリアミック酸膜中のカルボキシル基を Cu/Zn 2 元系の金属でイオン交換した後、700℃で炭化することで、比表面積が大きく、200℃程度の低温から活性を有する触媒が作製できることを示した。また、この触媒をアセンブル型のマイクロリアクターに装填することで、副反応を抑制して選択的に水素を製造できることを示した。さらに、CFD シミュレーションによる検討から、この結果はマイクロリアクター内の濃度分布を良好に制御できるためであることを明らかにした。

研究成果

第1章 マイクロ単位操作の設計理論の開発

第2章 多重同軸マイクロチューブで作られた
炭酸カルシウムの結晶形態

第3章 アセンブル型マイクロリアクター用金属担持
炭素膜触媒の開発とメタノール改質器への応用

第1章 マイクロ単位操作の設計理論の開発

今日までに、様々なマイクロデバイスが考案・試作され、化学合成反応や輸送現象に関する研究が盛んに行われている。しかしながら、マイクロデバイスの設計は試行錯誤的な方法に依存している。しかも、完成したと思われるマイクロデバイスの最適性も保証されない。このような状況下では、マイクロ化学プラントが完成するまでのリードタイムの短縮は期待されず、世の中の多品種少量生産の流れに対応することができない。今後、マイクロ化学プラントを生産プロセスとして実用化するためには、マイクロ単位操作の設計理論の確立が必要不可欠である。

1.1 CFD によるマイクロデバイスの流動特性解析

数あるマイクロデバイスの中で最もポピュラーなものの1つである、プレートフィン型マイクロデバイスを取り上げ、CFD (Computational Fluid Dynamics : 数値流体力学) による流動特性解析を行い、並列化されたマイクロ流路間の滞留時間分布を均一にするための設計指針を示すことを目的とする。

1.1.1 プレートフィン型マイクロデバイス

プレートフィン型マイクロデバイスの各部の名称を定義する。図 1.1.1 に示されるように、流体は左上から流入し、入口流路を通って、入口マニホールド、フィンによって仕切られた分岐流路、出口マニホールド、出口流路を経て流出する。並列化された分岐流路を識別するために、入口に近い側から 1, 2, 3, 4, 5 と番号を付ける。一般的に、プレートフィン型マイクロデバイスの分岐流路壁には触媒が担持され、触媒反応器として利用されることが多い。

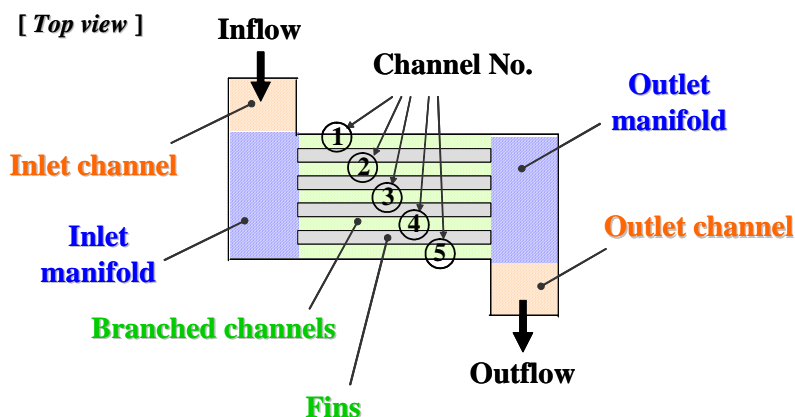


図 1.1.1 プレートフィン型マイクロデバイス

1.1.2 分岐流路長さが流体分配状態に及ぼす影響

並列化された分岐流路に流体を均等に分配するということに焦点を当て、分岐流路長さの違いが分配状態に与える影響について検討する。図 1.1.2 に示すような設計条件を Type B-1 とする。分岐流路およびフィンの幅と深さは何れも 100 μm であり、入口および出口の流路とマニホールドの流れに垂直な断面の幅は分岐流路幅の総和に等しく、分岐流路長さは 4.5 mm である。そして、分岐流路長さが分配状態に及ぼす影響を検討するために、Type B-1 とは分岐流路長さのみが異なる 2 種類の装置形状を取り上げる。すなわち、分岐流路長さが 1.5mm の構造を Type A-1、13.5mm の構造を Type D-1 とする。操作条件に関しては、水 (298 K) を左上から流入させ、右下へ流出させる。入口平均流速は、0.5 m/s、0.1 m/s、1 m/s とする。なお、流体分配状態を比較するために、各流路の質量流量を「入口質量流量÷分岐流路数」で割った無次元値を用いて、流体分配の善し悪しを評価する。つまり、無次元値が 1 に近いほど、流体が均等に分配されていることを意味する。

CFD シミュレーションを行い、3 種類のプレートフィン型マイクロデバイスの分配状態を比較したところ、何れの入口流速においても、分岐流路の最も長い Type D-1 が最も良い結果を示している (図 1.1.3 参照)。今回のケーススタディが示すように、ある操作条件の下では、分岐流路を長くすれば流体は均等に分配されるようになるが、その分、デバイス内滞留時間が長くなってしまう。滞留時間を問題にしないプロセスに対しては、流体を均等に分配するために、分岐流路を長くするという方策は適当かもしれない。しかしながら、マイクロデバイスやマイクロ化学プラントの運転においては、滞留時間制約を考慮することが多いために、分岐流路長さを長くすると同時に入口流速を大きくする必要があり、分配状態の悪化に繋がると予想される。何故なら、入口流速が大きくなると、慣性の影響が大きくなり、入口に近い流路の流量が減少し、入口から遠い流路の流量が増加すると考えられるからである。以上の検討から、分岐流路を長くする方策だけでは、流体を並列化された流路に均等に分配するという問題を解決することは難しいと判断される。そこで、分岐流路長さ以外の設計条件と分配状態の関係について更なる検討を続け、流体を均等に分配するための設計指針を示すことにする。なお、今後の検討では、分岐流路長さ 4.5 mm のものに絞って検討する。

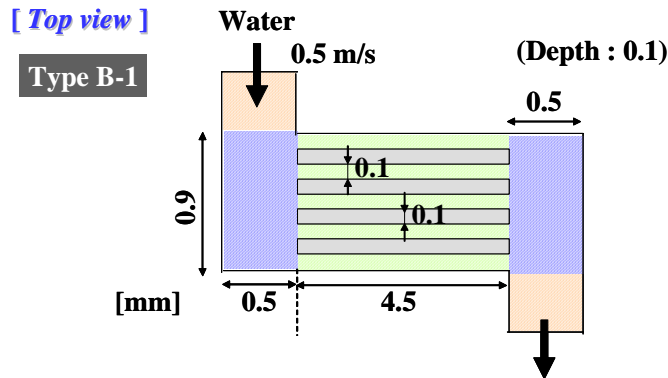


図 1.1.2 設計条件と操作条件 (Type B-1)

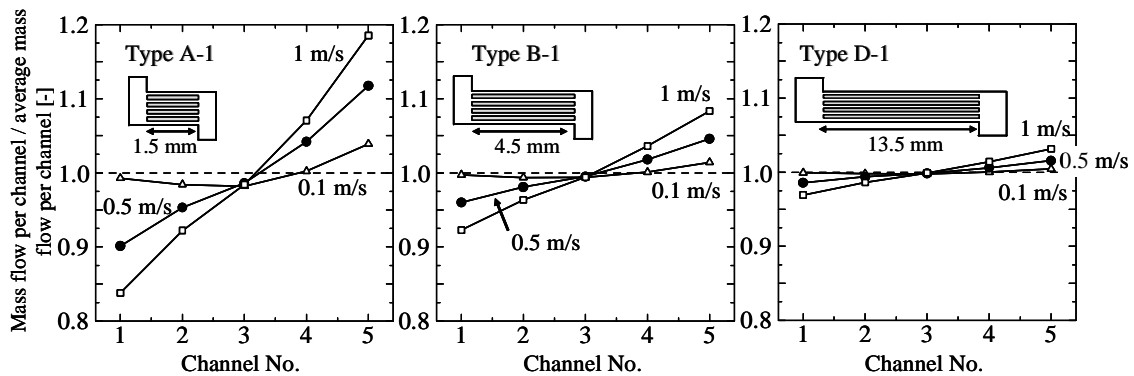


図 1.1.3 分岐流路長さと分配状態

1.1.3 マニホールド面積の大小が流体分配状態に及ぼす影響

マニホールド面積の大小が流体分配に対してどのような影響を与えるのかについて検討する。図 1.1.2 に示す Type B-1 を基準として、入口マニホールド面積と出口マニホールド面積をそれぞれ拡大して、それぞれの Type の分配状態を比較する。なお、分配状態を比較するために、各流路の質量流量を「入口質量流量÷分岐流路数」で割った無次元値を用いて、流体分配の善し悪しを評価する。つまり、無次元値が 1 に近いほど、流体が均等に分配されていることを意味する。

CFD シミュレーションの結果、Type B-1 と Type B-2、また、Type B-3 と Type B-4 を比較すると、出口マニホールド面積を拡大することによって、流体がより均等に分配されている様子がわかる (図 1.1.4 参照)。出口マニホールド面積の拡大が流体の均等分配を可能にするという結果は、図 1.1.5 によって説明される。つまり、流路 4 や流路 5 の末端部において、Type B-2 に比べて Type B-1 の方が低圧であることがわかる。このため、Type B-1 では、流路 4 や流路 5 の流量が他の流路に比べて増加していると推察される。低圧領域の

発生は、出口マニホールド内の流れの加速による静圧の低下によるものであり、この低圧領域と分岐流路までの距離が短いと分岐流路内の圧力が影響を受ける。Type B-2 のように、この距離を大きくすることによって、分岐流路内の圧力の低下を避けることができ、流体が均等に分配されることに繋がると考えられる。

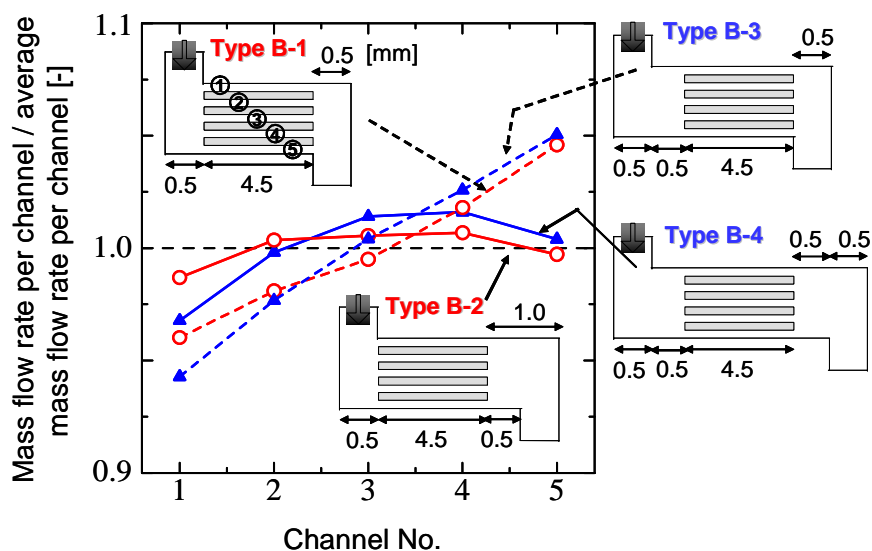


図 1.1.4 マニホールド面積と流体分配状態

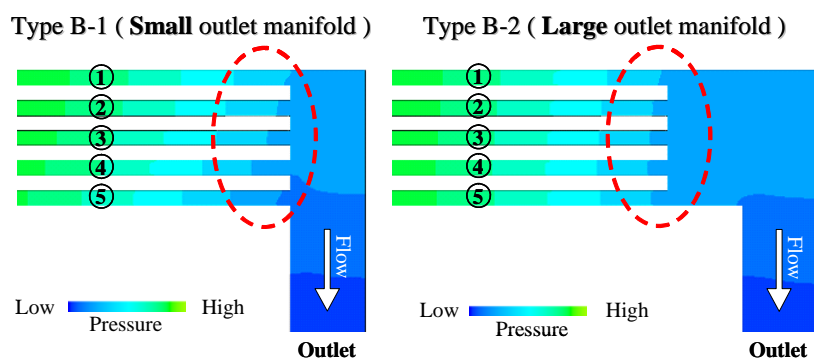


図 1.1.5 出口流路付近における静圧分布

1.1.4 流体分配用フィンの設置位置が流体分配状態に及ぼす影響

1.1.2 節、1.1.3 節の流動特性解析では、流体分配用のフィンの設置位置は固定されていたが、実際にはフィンの設置位置も自由に決定することができる。そこで、図 1.1.6 に示す 2 種類のデバイス形状 (Type B-1 と Type C) を考える。Type C は、予め計算される入口流

路の速度プロファイルから、全流量の 5 分の 1 ずつをカットする位置にフィンを設置するという構造である。Type B-1 と Type C の 2 種類のデバイスは、空間体積が同じであるため、流体の平均滞留時間は等しく、分岐用フィンの設置位置のみが異なる。このとき、入口平均流速を変更させ、両者の分配状態を比較する。

CFD シミュレーションの結果、入口平均流速が小さいときは Type B-1 の方が均等に分配されていて、入口平均流速が大きいと Type C の方が均等に分配されていることがわかる。ところが、入口平均流速の変更に対する分配状態の変動の様子という観点からみると、Type B-1 に比べて、Type C のような装置構造を採用することにより、入口平均流速の変更に対する分配状態の変動を抑制できていることがわかる。

本節での検討結果は、外乱や運転状態の変更に対応可能な、ロバストな装置設計の可能性を示唆している。マイクロ化学プラントでは、生産量を確保するために、個々のマイクロデバイスを並列化（ナンバリングアップ）することになるため、センサやアクチュエータといった計測・制御機器を全てのマイクロデバイスに設置することは、個数とコストの面から現実的ではないと判断される。また、従来のプラントのように、装置完成後に計測機器を取り付けるという方法をマイクロ化学プラントに適用すると、マイクロ流路に計測機器を挿入することが外乱になることも予想され、装置設計の段階から計測・制御の問題も考慮する必要がある。1つのアプローチとして、制御性も考慮した装置設計が挙げられる。先程述べたように、予め、外乱や運転状態の変更に対してロバストな装置設計をしておけば、計測・制御機器の個数の軽減に繋がる。そういう意味で、ロバストな装置設計という視点に立って検討することも、今後重要になると思われる。

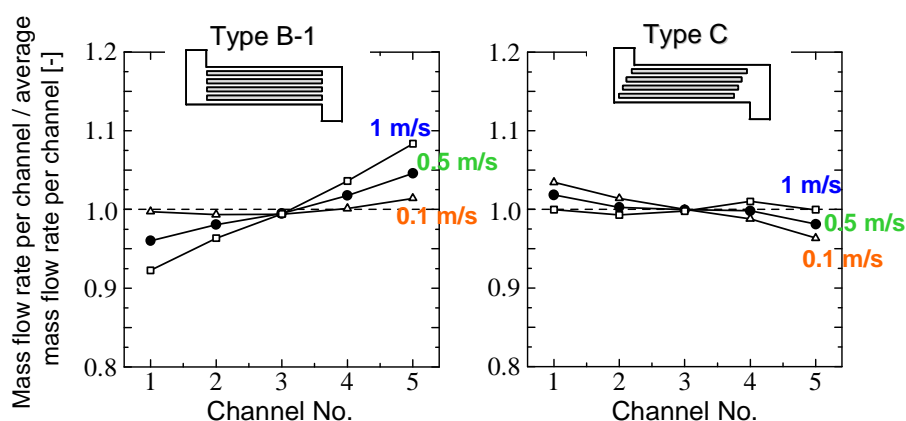


図 1.1.6 流体分配用フィンの設置位置と流体分配状態

1.1.5 CFD シミュレーションの計算精度評価実験

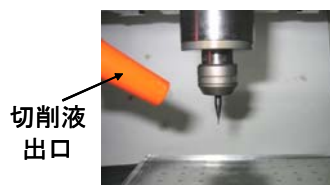
マイクロ NC 工作機を利用してマイクロデバイスを作製し、流量測定実験を行うことに

より、CFD シミュレーション結果の妥当性を検証する。

マイクロ NC 工作機 (PMT 社製 : Micro MC) の外観風景写真を図 1.1.7 に示す。アクリル板 (旭化成製品 : デラグラス®A) を加工材質として選定し、マイクロ NC 工作機を用いてマイクロデバイスを製作した。デバイス製作完了後、超深度形状測定カラーレーザ顕微鏡 VK-8500 (KEYENCE 社製) により、切削精度について検証した。測定の結果、流路幅等は設計図通り切削されており、切削表面粗さについては、RMS 値で $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であった。その後、デバイスに蓋をすべく、熱圧着 (ガラス転移温度雰囲気下 ($110\sim 140^{\circ}\text{C}$))、締め付け強度 3 Nm 、90 分間) により、封止した。



- ① CADソフトによる設計 (DXF形式)
- ② CAMソフトによる加工定義
(アプローチ、切削深さ等の定義)
- ③ 加工条件をG言語に変換し、
マイクロNC工作機へ転送
- ④ 切削開始



マイクロNC工作機 (PMT社製: Micro MC)

ドリルタイプ: 超硬エンドミル

図 1.1.7 マイクロ NC 工作機 (PMT 社製 : Micro MC)

作製したマイクロデバイスを用いて、水 (298 K) の流入量を変化させながら、各分岐流路の流量を測定する。シリンジポンプ (KD Scientific 社製、Two-Syringe タイプ) を用いて送液する。実験結果を図 1.1.8 に示す。横軸には、流路番号 (流入口に近い側から、1,2,3,4 とする) をとり、縦軸には、各流路の質量流量を「入口質量流量÷分岐流路数」で割った無次元値を用いて、流体分配の善し悪しを評価する。つまり、無次元値が 1 に近いほど、流体が均等に分配されていることを意味する。グラフ中の実線および●点は実験値に対応しており、5 回の実験結果の平均値を表している。グラフ中の点線および○点は CFD シミュレーション値に対応している。加工上の問題 (ex. 流路コーナー部に R が生じる) や測定誤差などの影響から、実験値と CFD シミュレーション値に多少の誤差が見られるものの、流入流量を増加させたときに、各流路の流量分布が変化する様子は一致していると判断できる。また、流入流量が増加するにつれて、入口に近い流路①の流量が減少し、入口から遠い流路②の流量が増加する現象は、流入速度が大きくなるにつれて、慣性の影響が強くなるためであると考えられる。

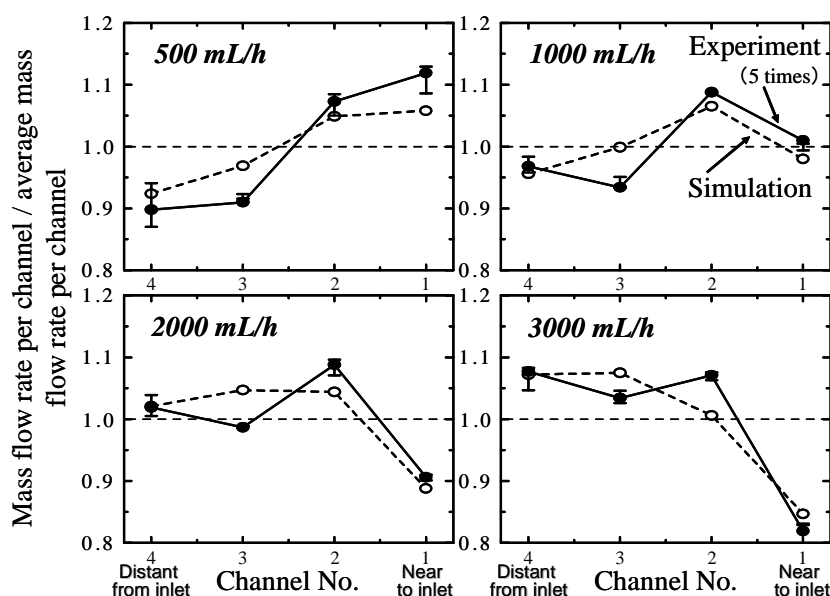


図 1.1.8 流量測定実験結果と CFD シミュレーション結果の比較

1.1.6 まとめ

プレートフィン型マイクロデバイスの流動特性解析の結果、並列化された流路に流体を分配するとき、その分配状態は、マニホールド面積、分岐流路長さなどの設計条件や入口流量などの操作条件に依存することが明らかになった。その検討結果を踏まえて、並列化された流路に流体を均等に分配するためには、出口マニホールド面積を拡大すれば良いことを示した。これは、出口マニホールド面積が小さいと、流体の加速による静圧低下の影響が分岐流路に及び、分岐流路内の圧力バランスを崩すからである。また、プレートフィン型マイクロデバイス内のフィン設置位置を変更することによって、流体をより均等に分配できることを示した。そして、フィン設置位置の変更が、外乱や運転状態の変更に対してロバストな装置設計に繋がる可能性を示した。最後に、マイクロ NC 工作機により機械加工されたマイクロデバイスを用いて流量測定実験を行い、CFD シミュレーション結果の妥当性を確認した。

1.2 簡易流動モデルに基づく最適形状設計法の開発

マイクロリアクタの設計において、並列化されたチャネルを流れる流体の平均滞留時間に分布があると、収率や選択率の低下を招くため、平均滞留時間を一様に保つことが求められる。したがって、設計段階からマイクロリアクタの流動状態を十分に考慮する必要がある。近年発達している CFD シミュレーション技術を用いて流れ場の厳密な計算が可能となるが、モデル作成とメッシュ生成を経て、計算結果を得るまでの 1 回のシミュレーション

ンでさえ膨大な時間と労力がかかるため、CFD シミュレーションのみによる最適設計手法は現実的とは言えない。そこで本節では、ナビエストークス方程式に基づく厳密な流動モデルと簡便な圧力損失（コンパートメント）モデルを組み合わせた 2 ステップ設計手法を提案する。

1.2.1 圧力損失コンパートメント

マイクロリアクタ内の圧力場が流動状態と密接に関係している点に着目すると、リアクタ設計問題は適切な圧力分布を求める問題とみなすことができる。そこで本研究では、図 1.2.1 に示すように、4 種類の圧力損失コンパートメントモデルを導入する。これらの組み合わせ方次第で、マイクロリアクタの圧力場を自由に表現することができる。

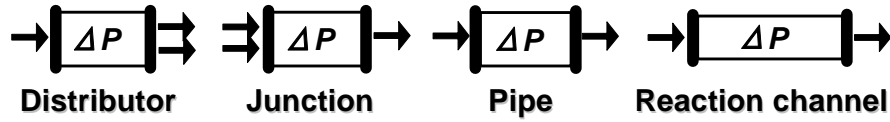


図 1.2.1 圧力損失コンパートメント（太線は等圧面）

各コンパートメントは、設計パラメータと流速を与えれば、式(2.1)で表される推算式より圧力損失を計算することができる。

$$\Delta P = \lambda \left(\frac{l}{4m} \right) \left(\frac{\rho U^2}{2} \right) \quad (2.1)$$

ΔP は圧力損失[Pa]、 l は管の長さ[m]、 ρ は密度[kg/m³]、 m は水力相当直径[m]、 U は平均流速[m/s]を表す。矩形管の完全発達層流流れに対する圧力損失推算式において、摩擦係数 λ [-]は式(2.2)で与えられる。ここで、 ε はアスペクト比、 Re はレイノルズ数である。

$$\lambda = \frac{64}{Re} \times \frac{3/2}{(1 + \varepsilon)^2 \times \left[1 - \frac{48}{\pi^5} \varepsilon \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{4}{n^5} \tanh\left(\frac{n\pi}{2\varepsilon}\right) \right]} \quad (2.2)$$

1.2.2 圧力損失コンパートメント結合モデル

1.2.1 節で紹介した圧力損失コンパートメントを結合し、プレートフィン型マイクロリアクタをモデル化した例を図 1.2.2 に示す。リアクタ内を流れる流体は、上部の Distributor コンパートメントを通過して、並列化された Reaction channel に順に分かれて流れ込み、下部の Junction コンパートメントで合流し、右下へ流れ出る。図 1.2.2 の灰色で塗られた部分に着目すると、流体を均等分配するためには、その中にある 4 つのコンパートメント間

で式(2.4)の関係式が成り立たなければならない。他のコンパートメント間でも同様の関係式を立て、最終的に、設計パラメータと流速の関係を表す連立代数方程式が得られる。

$$\Delta P_C^{n-2} + \Delta P_O^3 = \Delta P_I^{n-1} + \Delta P_C^{n-1} \quad (2.4)$$

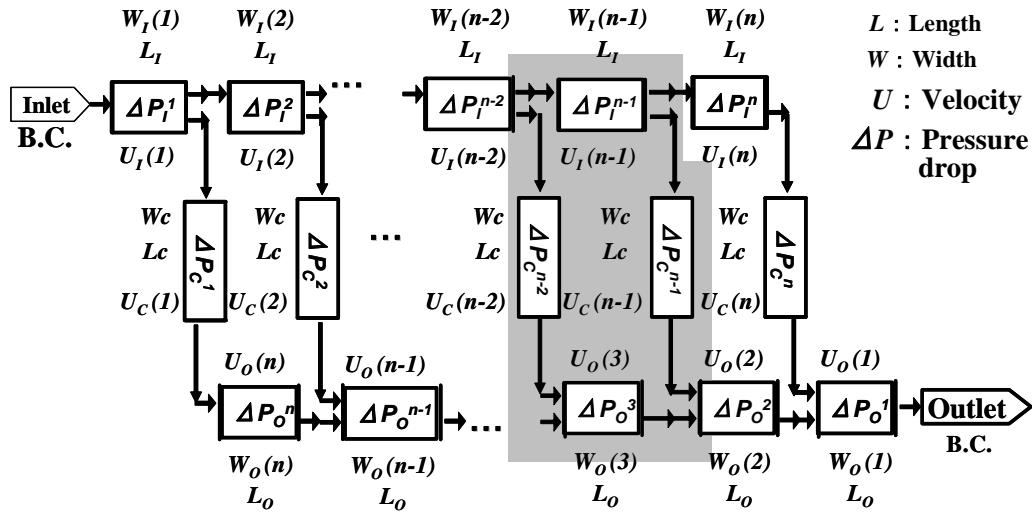


図 1.2.2 圧力損失コンパートメント結合モデル

1.2.3 ケーススタディ

圧力損失コンパートメントモデルを、一様な滞留時間分布を実現するマイクロリアクタ最適形状設計問題に適用し、提案モデルの有効性について検証する。本設計問題では、圧力バランス式、物質収支式、滞留時間分布、最大圧力損失、流路サイズに関する制約の下、設計パラメータが最適化される。設計条件は表 1.2.1 に示す通りであり、圧力損失コンパートメントの配置は点対称、マニホールド形状は台形、流体は水（298 K）とする。

表 1.2.1 マイクロリアクタ設計条件

Name	Symbol	Value	Unit
Number of channels	n	10	-
Channel depth	D	500	μm
Width of Fin	W_f	284	μm
Compartment width	W_1	5	mm
Inlet velocity	$U_I(1)$	0.005	m/s
Outlet pressure	P_{out}	101.3	kPa

上記の設計条件の下、最適形状設計問題は次のように定式化される。

Minimize: Average residence time of fluid in the whole microreactor: τ_{total}
 Subject to: Average residence time of fluid in reaction microchannels: $\tau_{ave.} = 0.1$ s
 Flow uniformity index: $|1 - u_c(n)/u_{c,ave}| \leq \delta = 0.0025$
 Total pressure drop: $\Delta P_{total} \leq \Delta P_{max} = 50$ Pa
 Boundary conditions for design parameters:
 $100 \mu\text{m} \leq W_c \leq 1$ mm, $500 \mu\text{m} \leq W_I(n) \leq 5$ mm, $100 \mu\text{m} \leq L_c \leq 100$ mm
 Optimization variables: W_c , $W_I(n)$, L_c

最適設計の結果、マイクロリアクタの全圧力損失が圧力損失制約の最大値に達し、3つの設計パラメータ W_c , $W_I(n)$, L_c は、表 1.2.2 のようになった。

表 1.2.2 設計結果

Name	Symbol	Value	Unit
Channel width	W_c	117	μm
Channel length	L_c	2137	μm
Compartment width	$W_I(10)$	511	μm

次に、コンパートメントモデルより得られた設計結果と CFD シミュレーション結果を比較し、提案モデルの有効性を検証する。図 1.2.3 (左) は、並列化された Reaction channels 間の標準化された流量分布と、Reaction channels と Distributor compartments の圧力損失をプロットしたものである。また、図 1.2.3 (右) は、CFD シミュレーションによって得られた、入口マニホールドと出口マニホールドにおける圧力分布を示している。図 1.2.3 から判断するに、コンパートメントモデルによる設計結果と CFD シミュレーション結果の間に大きな差はなく、提案設計法の有効性が確認された。

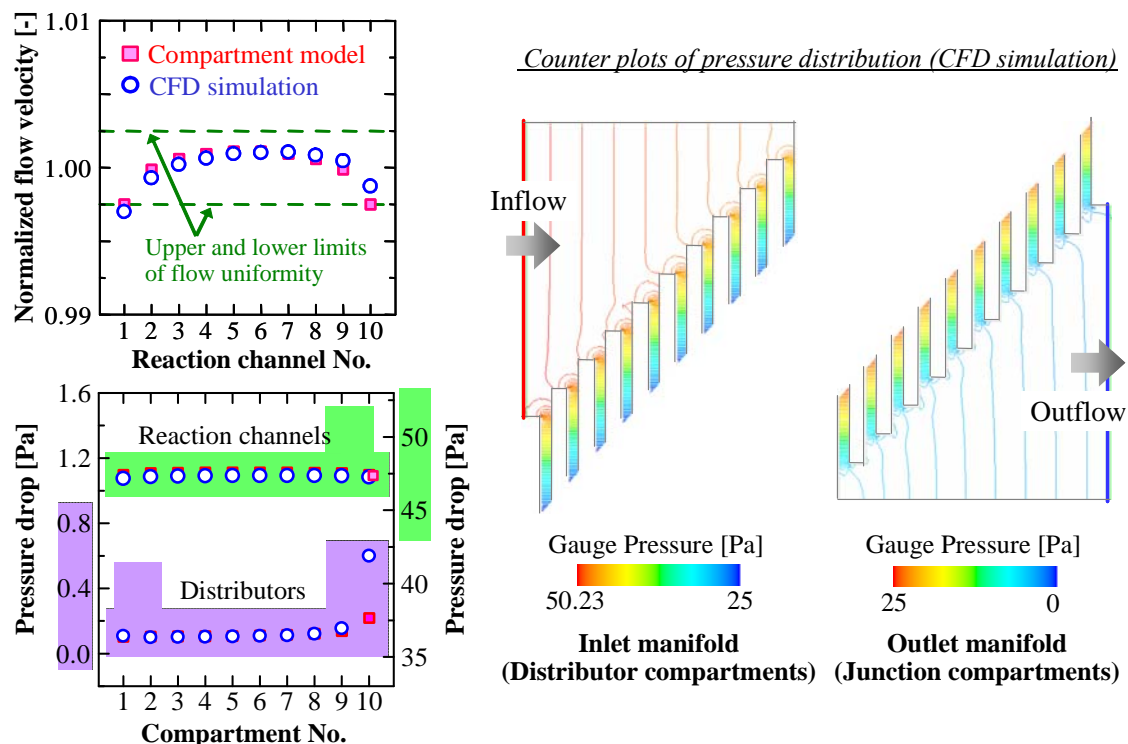


図 1.2.3 最適設計結果（左）と圧力分布（右）

1.2.4 提案モデルの適用可能範囲

提案モデルの適応可能範囲について検討する。入口流速と圧力損失に関する制約を除く、その他の設計・操作条件は、1.2.3 節を同様とする。10 Pa と 50 Pa の異なる最大圧力損失制約条件を設定し、それぞれのケースに対して、入口流速を変化させながら提案モデルによる設計結果を導出した。そして同時に、CFD シミュレーションも実行した。

図 1.2.4 は並列化マイクロ流路間の無次元化された流量分布を、入口レイノルズ数に対してプロットしたものである。図中の破線より下にプロットされている場合、それは流体の均等分配が達成されていることを意味する。入口レイノルズ数が (C) の範囲にあるとき、圧力損失コンパートメントモデルによる最適設計により実行可能解が得られていない。入口レイノルズ数が (B) の範囲にあるとき、圧力損失コンパートメントモデルによる最適設計では実行可能解が得られているものの、CFD シミュレーション結果では流体の均等分配を実現できていないことがわかる。入口レイノルズ数が (A) の範囲にあるとき、圧力損失コンパートメントモデルによる設計結果と CFD シミュレーション結果が良好な一致を示している。以上の検討結果は、圧力損失コンパートメントモデルによるマイクロリアクタ最適設計法が、どんな状況下でも常に有効に機能するとは限らないことを示唆している。入口レイノルズ数が小さい場合は、提案モデル（提案設計法）が有効であるが、入口レイノ

ルズ数が大きい場合は、流れの慣性がマイクロリアクタ内の圧力バランスに大きく影響し、提案モデルによる設計結果の妥当性を低下させる結果となった。また、提案モデルの適用範囲に関する閾値に関しては、図 1.2.4 から判断するに、最大圧力損失制約の設定に依存していることがわかる。

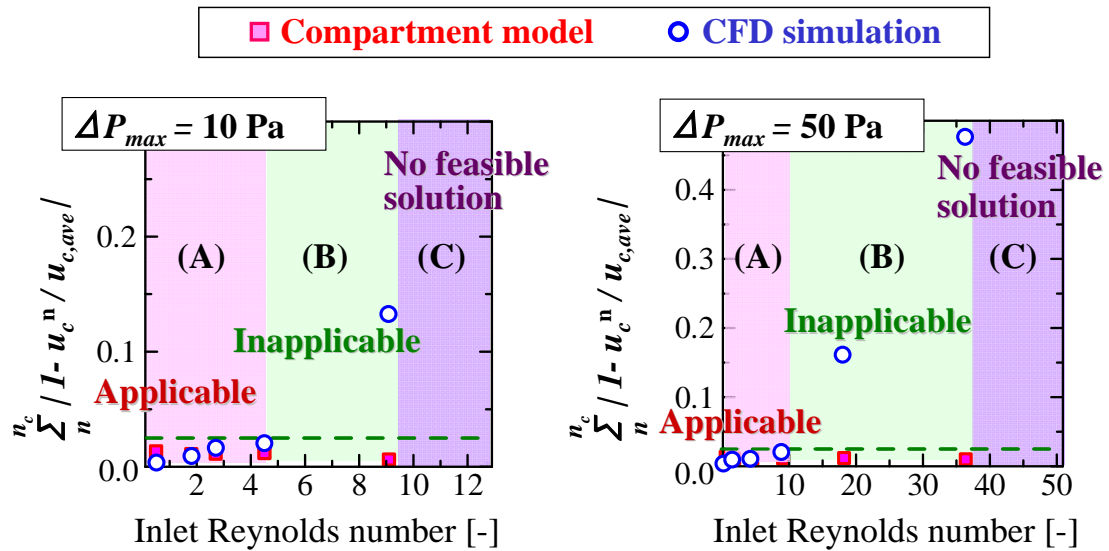


図 1.2.4 提案設計法の適用範囲

1.2.5 伝達関数モデルに基づく滞留時間分布計算

CFD シミュレーションを用いてマイクロリアクタの滞留時間分布を導出する場合、時間依存性の数値計算を行うために膨大な計算時間がかかる。本節では、1.2.1 節で紹介したコンパートメントに伝達関数モデルを組み込み、マイクロリアクタの滞留時間分布を導出する方法について検討する。

時刻 $\theta = 0$ にて、入口のトレーサ濃度をゼロから C_0 にステップ状に変化させる。このとき、出口のトレーサ濃度変化は式 (2.5) の伝達関数によって記述される。

$$F(s) = \frac{K}{Ts + 1} e^{-Ls} \quad (2.5)$$

ここで、 K 、 T 、 L は、それぞれ、定常状態ゲイン、時定数、むだ時間を表す。これらの 3 つのパラメータは、次に示す方法によって決定される。半径 R 、長さ L_T の円管内を、平均流速 \bar{v} で流れる完全発達流を考える。円管内層流の速度分布は式 (2.6) によって与えら

れる。

$$v(r) = \frac{\Delta P \cdot R^2}{4\mu L_T} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] = v_{\max} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] = 2\bar{v} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (2.6)$$

最大流速は円管中心に位置し、平均流速の 2 倍に相当する。それゆえ、 L は平均滞留時間の半分となる。また、図 1.2.5 および図 1.2.6 に示されるように、 $\theta = 0$ でトレーサを含む流体に切り換えられたとすると、 $\theta = L$ で、始めてトレーサが流出する。続いて、 $\theta = L + L_T/v(\sqrt{0.632}R)$ で投入されたトレーサの 63.2% が流出するので、 T は $L_T/v(\sqrt{0.632}R)$ となる。また、ステップ応答曲線は 0 から 1 に到達するので K は 1 となる。

上述した伝達関数モデルを図 1.2.2 に示されたプレートフィン型マイクロデバイスの各コンパートメントに組み込み、その有効性を検証する。伝達関数モデルの 3 つのパラメータは、圧力損失コンパートメントモデルによる設計で得られた情報（コンパートメントサイズおよび平均流速）に基づいて決定される。伝達関数モデルおよび CFD シミュレーションによって計算された滞留時間分布（左）とトレーサ濃度分布（右）を図 1.2.7 に示す。伝達関数モデルによる滞留時間分布曲線と CFD シミュレーションによる滞留時間分布曲線はほぼ一致しており、伝達関数モデルによる滞留時間分布の簡易計算法の有効性が確認された。

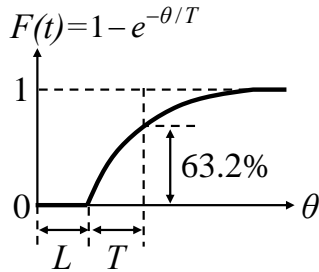


図 1.2.5 ステップ応答曲線

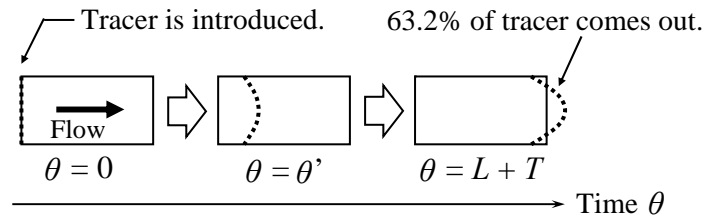


図 1.2.6 トレーサの推移

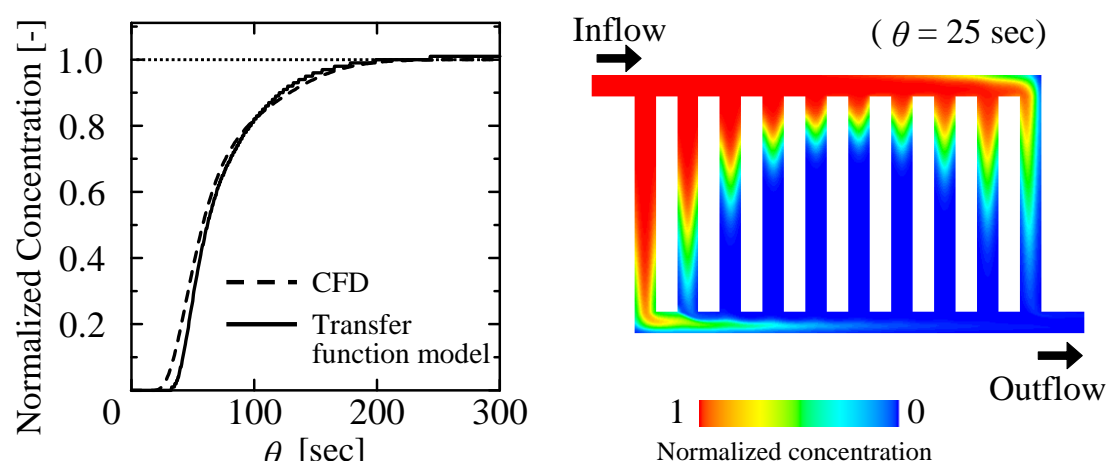


図 1.2.7 滞留時間分布曲線（左）と CFD によるトレーサー濃度分布（右）

1.2.6 まとめ

マイクロリアクタの生産量はマイクロ流路を並列化することによって拡張されるが、並列化されたマイクロ流路間の流量分布を均一にすることが望まれる。1.2 節では、システムティックなマイクロリアクタ設計法を提案した。提案設計法は、圧力損失コンパートメントモデルによる簡易流動設計と CFD による詳細設計を組み合わせた 2 ステップ設計法であり、設計時間の大幅な短縮を可能にした。また、伝達関数モデルをコンパートメントに組み込むことにより、滞留時間分布を推定するアプローチを提案した。

1.3 滞留時間分布制御を目的としたマイクロ流路設計法

1.1 節では、マイクロデバイスの機能を集積化するにあたり重要な流体分配操作について、実験およびシミュレーションによる検討を行った結果、装置内圧力損失が小さい場合、分配器の性能は装置形状や運転条件に大きく左右されることが明らかになった。1.2 節では、簡易流動モデルと厳密流動モデルを組み合わせ、システムティックなマイクロリアクタ最適形状設計法を提案し、その有効性を示した。本節は、反応器性能や熱交換性能と密接に関係する集積化マイクロデバイスの滞留時間分布（RTD）制御に着目し、できるかぎりシャープな RTD を実現できるマイクロ流路設計法を提案することを目的とする。

1.3.1 マイクロデバイスの RTD 測定システム

マイクロデバイスの RTD 測定システム（図 1.3.1 参照）を構築する。RTD 測定には電気伝導度検出器を利用する。温度変化が検出性能に与える影響を低減するため、検出器は温調器内に収めた。また、内容積の小さいマイクロデバイス自身の RTD 測定を可能にするた

め、マイクロデバイス周辺部の配管容積をできるかぎり削減するように配管接続方法や配管長を改良した。移動相（純水）を定常的に流し、ある時刻において、マニュアルインジェクタよりトレーサ 10 μl (NaOH aq.) をインパルス状に注入し、デバイス出口における流体の電気伝導度の経時変化を記録する。記録解析には、島津製 Class-VP を利用する。

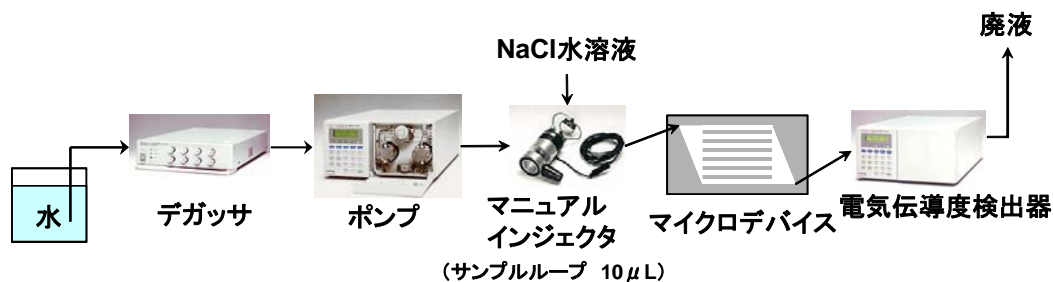


図 1.3.1 RTD 測定システム概略図

1.3.2 マイクロチューブの RTD 測定

RTD 測定システムを用いて、総流量を変化させながら、PEEK 製マイクロチューブ（管内径 $\phi 0.25\text{mm}$ × 管長 400mm、管内径 $\phi 0.5\text{mm}$ × 管長 100mm）の RTD を測定した結果を図 1.3.2 に示す。シャープな RTD を実現するためには、管内径を小さくし、平均滞留時間を長くすることが示された。また、FLUENT®による RTD シミュレーションを行い、実験と同様の結果が得られた。

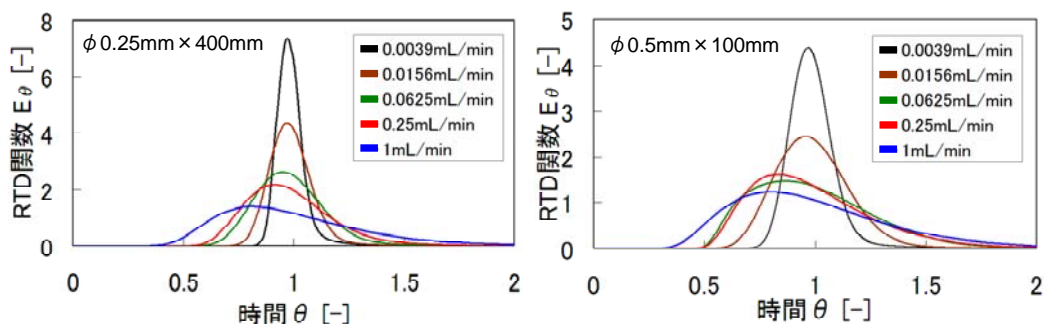


図 1.3.2 PEEK 製マイクロチューブに対する RTD 測定結果

1.3.3 RTD の平均と分散の制御を目的としたマイクロ流路設計

シャープな RTD、つまり、ガウス分布に従う RTD の平均と分散を制御することを目的としたマイクロデバイス設計法を提案する。提案法では、

- 手順 1) 流量、RTD の平均と分散を与える。
- 手順 2) (平均滞留時間) \geq (拡散所要時間) の関係式を用いて、RTD がガウス分布と見なせる流路幅の上限値を求める。
- 手順 3) Taylor の式より、RTD の希望する分散を実現する流路幅を導出する。
- 手順 4) 手順 3) で導出された流路幅が、
- ・上下限制約内に収まっているならば、設計結果の検証へ。
 - ・下限値（加工限界）以下であれば、下限値における RTD の分散を計算する。
 - ・上限値以上であれば、本手法の適用範囲外となる。

提案法をケーススタディに適用し、その有効性を検証する。

今、RTD の平均 50s、分散 50s²、流量 0.1mL/min(水)、加工限界 50 μ m という設計条件が与えられたとすると、手順 2) より流路幅の上限値 450 μ m が得られ、手順 3) より希望分散を実現する流路幅 310 μ m が導出され、流路幅制約内にあることがわかる。CFD シミュレーションによる設計結果の検証と行くと、平均滞留時間の誤差は 0.8%、分散の誤差は 3% となり、提案設計法の有効性が確認された。

1.3.4 多管型マイクロデバイスの RTD 測定実験

図 1.3.3 に示すような多管型マイクロデバイスの RTD 測定実験について報告する。多管型マイクロデバイスは、管内径 ϕ 0.51mm \times 管長 600mm \times 管本数 94 本を内部に含み、それらは入口マニホールドと出口マニホールドによって束ねられている。比較のために、多管型マイクロデバイスの 1 本の管と同じ管内径と管長を有するシングルチューブの RTD 測定実験も行う。なお、シングルチューブの流量は、多管型マイクロデバイスのその 1/94 とする。実験結果を図 1.3.4 に示す。多管型デバイスの RTD とシングルチューブの RTD が似ているならば、マニホールドで流体が均等に分配されていることになるが、両者は大きく異なる。多管型デバイスの RTD は、 $\theta < 1$ でピークをとり、long tail を有している。これは、マニホールド部で流体の均等分配が実現されていないことを表しており、マニホールド設計（あるいは、流体分配方法）を改善すべきであることを意味しており、今後の研究課題として捉えている。

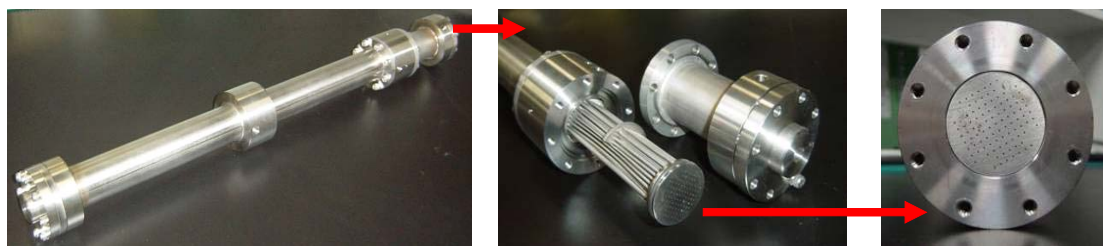


図 1.3.3 多管型マイクロデバイスの外観図

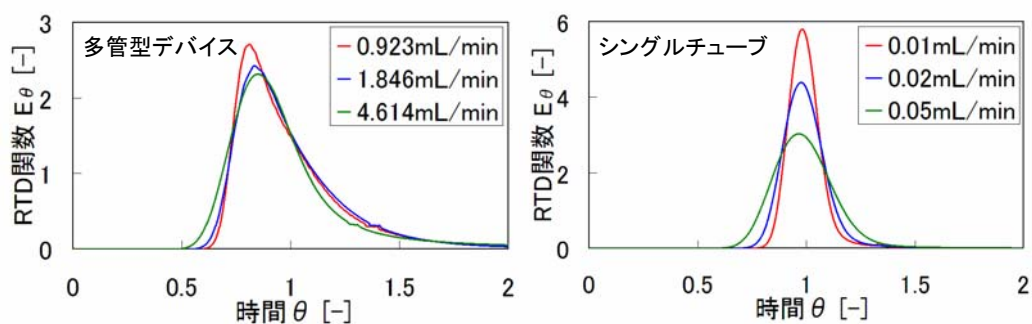


図 1.3.4 多管型デバイス(左)およびシングルチューブ(右)に対する RTD 実験結果

1.3.5 まとめ

電気伝導度検出システムを構築し、シングルチューブの RTD 測定実験を行った。シャープな RTD を実現するシングルチューブの設計指針を示すと共に、RTD の平均と分散を制御することを目的としたマイクロ流路設計法を提案し、ケーススタディを通してその有効性を確認した。また、多管型マイクロデバイスの RTD 測定実験を通して、マニホールドを適切に設計することの重要性を示した。

第2章 多重同軸マイクロチューブで作られた炭酸カルシウムの 結晶形態

2-1 研究背景

2-1-1 研究背景

(1) マイクロ化学プロセス

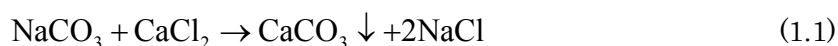
近年、マイクロ化学プロセスの研究開発が活発化してきている。その理由として、従来のマクロなプロセスでは顕在化し得なかったマイクロ空間特有の現象を利用することで、これまで実現することが難しかった様々な反応や構造形成が可能であるからである。

マイクロ空間の特徴として、単位体積あたりの表面積が大きい（比表面積が大きい）、層流支配領域、微量での合成が可能であることなどが挙げられる。

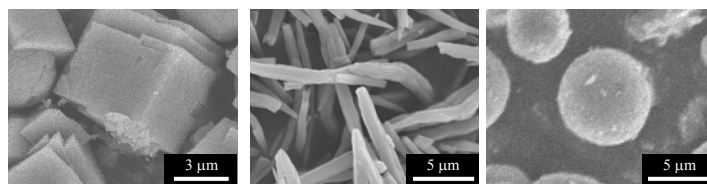
本研究では、二重同軸マイクロチューブデバイスを用いて、マイクロ空間の特徴である微小流路における均相な二液の混合を利用し、単位体積あたりの表面積を増加させ、界面反応による反応晶析を行うことを考えた。また、反応晶析実験を行うことで、マイクロ空間が反応晶析現象に及ぼす影響を、結晶形態、過飽和度の観点からマクロ空間（ビーカー内の攪拌操作）と比較し考察した。

(2) 炭酸カルシウムの反応晶析

本研究の反応系として、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）の反応晶析を選択した。これは反応晶析により特定の結晶及び粒径を化学的に作り出すことで、医学及びバイオテクノロジーの分野にも広く利用されている。反応晶析の反応系としては、他に硫酸カルシウム（ CaSO_4 ）、硫酸バリウム（ BaSO_4 ）などの硫酸塩や、水酸化カルシウム（ Ca(OH)_2 ）、水酸化バリウム（ Ba(OH)_2 ）などの水酸化塩なども近年数多く取り扱われている。その中でも、結晶形態の違いがはっきりしており、比較的安価であるため炭酸カルシウムを反応系にとりあげた。炭酸カルシウムの結晶を生成させるための原料として、炭酸ナトリウム水溶液及び塩化カルシウム水溶液を用いた。反応晶析での化学反応式は、



となり、水溶液同士の反応では、炭酸カルシウムの結晶は白色沈殿としてあらわれる。次に、図 2.1 に炭酸カルシウムの結晶形態を示した。



カルサイト アラゴナイト バテライト

図 2.1 炭酸カルシウムの 3 種類図の結晶多形

炭酸カルシウムの結晶形態は生成するときの過飽和度の大きさに従い、バテライト（六方晶系（球状）、密度 2.71 g/cm^3 ）、アラゴナイト（斜方晶（針状）、密度 2.95 g/cm^3 ）、カルサイト（菱面晶系（立方体）、密度 2.60 g/cm^3 ）の形態を取り、この順に安定性を増すといわれている。ここで、過飽和度は一般的に、濃度や、温度、圧力などの条件により変化し、それが結晶核の発生に影響を及ぼす。したがって、この過飽和度が結晶形態を左右していると考えられる。これらの結晶形態の中で、特にアラゴナイトは生成するときに、反応温度及び pH 範囲に制限があるために、反応条件によっては、生成している不安定なバテライトが安定なカルサイトに転移する際に必ずしもアラゴナイト結晶を経由するとはいえない。また、バテライトは他の 2 つの結晶と異なり、バテライト同士が衝突や合一を繰り返すことで凝集して、粒子径の大きな結晶を形成することが知られている。

一般に、従来のビーカー内の攪拌操作などの方法（マクロ空間）により得られる炭酸カルシウムの結晶は必然的に複数の結晶形態が混ざった状態である。つまり、複数の結晶核の生成とその結晶が成長していく段階において、結晶転移を制御することは一般に難しい。この問題を解決し、単一の結晶形態を得るために多重同軸マイクロチューブによるマイクロ空間とビーカー攪拌操作によるマクロ空間を使い分け、さらに反応条件を変化させて反応晶析を行った。

(3) 炭酸カルシウムの用途

炭酸カルシウムは、その結晶の種類により用途が異なり、バテライトは水への溶解度が他の 2 つの結晶と比べて比較的高いため、食品添加物や、生体模倣材料の前駆体などに使われており、カルサイトは合成樹脂や白色顔料、塗料などの顔料などに幅広く使われている。バテライトは水への溶解性が高いため、結晶構造が不安定であることを示している。そのため、自然界において、天然に存在することができない。しかし、多重同軸マイクロチューブによるマイクロ空間において従来のマクロスケールを上回る過飽和度を実現することができれば、バテライトを効率よく生成することができると考えられる。また、多重同軸マイクロチューブにより反応晶析を行うことで、ある程度の結晶粒径及びその粒径分布を制御できると仮定すれば、現段階においてのバテライトの用途に加え、さらに別の分野において活用される可能性があるのではないかという期待がある。

2-1-2 理論

(1) 炭酸カルシウムの溶解度

炭酸カルシウムの各結晶多形の溶解度積は 式(1.2)式で表わされる[1]。

$$\begin{aligned}\log K_C &= -171.9065 - 0.077993T + 2839.319/T + 71.595 \log T \\ \log K_A &= -171.9773 - 0.077993T + 2903.293/T + 71.595 \log T \\ \log K_V &= -172.1295 - 0.077993T + 3074.688/T + 71.595 \log T\end{aligned}\quad (1.2)$$

図 2.2 に溶解度の温度変化を示した。

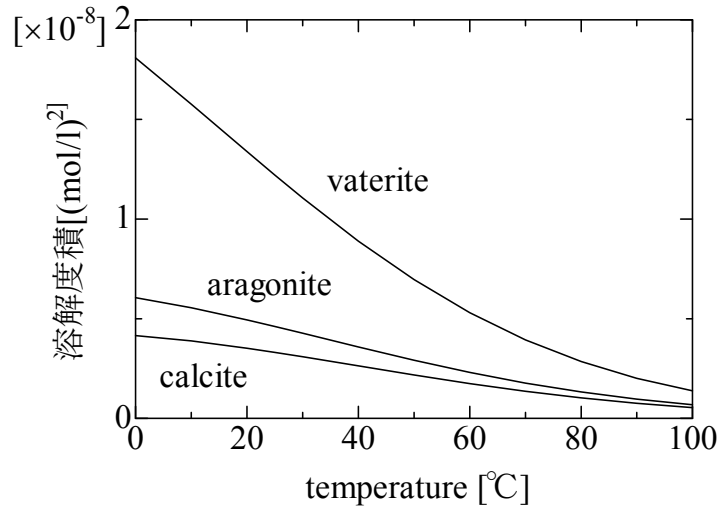


図 2.2 溶解度積の温度依存性

(2) 結晶の核生成

式(1.3)のように核生成頻度 J_n [$1/\text{m}^3 \text{ s}$] は各々の結晶多形の臨界核生成自由エネルギーをエネルギー障壁としたアレニウス型で表わされる。

$$J_n = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_C}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

J_0 : 定数 [$1/\text{m}^3 \text{ s}$]

ΔG_C : 臨界核生成自由エネルギー [J]

k_B : ボルツマン定数 [J/K]

T : 温度 [K]

また、結晶自由エネルギー ΔG は、式(1.4)で表される。

$$\Delta G = -\Delta\mu_i \frac{V_{s,i}}{v_s} + \gamma A_i \quad (1.4)$$

ΔG :結晶自由エネルギー[J]

$\Delta\mu_i$:液相と結晶相の化学ポテンシャルの差[J]

$V_{s,i}$:多形*i*の体積[m³]

v_s :結晶分子の体積[m³]

γ :表面張力[N/m]

A_i :多形*i*の表面積[m²]

また、液相と結晶相の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ は式(1.5)で表される。

$$\Delta\mu = k_B T \ln S_i \quad (1.5)$$

S_i :多形*i*の過飽和度

右辺第1項は結晶化に伴う自由エネルギーの減少を、第2項は界面自由エネルギーの上昇を表す。自由エネルギーは結晶半径の関数なので、最大値を持ち、このときのエネルギーを臨界核生成自由エネルギーと呼び、これは結晶の形によって異なる。

(3) X線定量分析（内部標準法）

この方法は被検試料に一定量の既知物質を混入させ、既知物質と被検成分の回折線強度を測定し、その比を用いて検量線を作成することにより、被検試料の平均吸収係数の変化による影響をなくする方法である。今、被検試料 m [g] に n [g] の内部標準物質(既知物質)を添加すると、被検試料中の内部標準物質と被検成分の重量比はそれぞれ $n/(n+m)$ 、 $m/(n+m)$ となる。 J 成分の回折線強度はその重量 W_J に比例し、物質の質量吸収係数($\bar{\mu}/\rho$)に反比例するという式(1.6)

$$I_J = K_J \frac{W_J}{\bar{\mu}/\rho} \quad (1.6)$$

を用いて、 J 、 S 成分について、式を作ると

$$I_J = K_J \left(\frac{mW_J}{m+n} \right) / (\bar{\mu}/\rho) \quad (1.7)$$

$$I_S = K_S \left(\frac{n}{m+n} \right) / (\bar{\mu}/\rho) \quad (1.8)$$

$$I_J / I_S = K_{JS} \left(\frac{m}{n} \right) W_J \quad (1.9)$$

I_J :被検成分による回折線強度

I_S :内部標準物質による回折線強

K_J, K_S :内部標準物質の測定回折線と波長によって決まる定数

K_{JS} : K_J / K_S

となり、 m/n を一定にすると、次式が導ける

$$I_J / I_S = K' W_J \quad (1.10)$$

$$K' : K_{JS} \frac{m}{n} \quad (1.11)$$

これより被検成分の重量は既知成分と被検成分の回折線強度に比例することがわかる。

2-2 実験

2-2-1 試料と調製

(1) 試料

用いた試薬は以下のとおりである。

塩化カルシウム 試薬特級 (Wako)

炭酸ナトリウム 試薬特級 (Wako)

Poly(acrylic acid) Mw ca. 2,000 (Aldrich 32,366-7)

Poly (acryl amide) 50wt. % solution in water (Aldrich 43,449-1L)

Typical Mw 10,000

2-2-2 反応晶析実験

(2) ビーカーによる反応晶析

一般的な反応晶析の傾向を探るために、広く行われているビーカーによる混合[2]を用いて反応晶析を行った。実験方法は、予めビーカー中に塩化カルシウム水溶液 50 ml を入れておき、スターラーを用いて十分勢いよくかき混ぜておく。そこに炭酸ナトリウム水溶液 50 ml を投入し、実験を開始した。攪拌速度は、500 rpm とした。この攪拌速度は、ビーカー内で攪拌操作を施す際に溶液全体が混合され、かつ過剰の攪拌によりビーカー内の炭酸カルシウム水溶液がビーカー外へ飛び散らないと判断した速度である。また、空気中の二酸化炭素の影響を小さくするため、ビーカーにはふたをしておいた。反応液温度を一定にするために、ビーカーを実験温度に設定されたウォーターバス中に置いた。また熱電対を用いて反応液の温度を測定した。

一定時間、攪拌したあと、溶液を減圧ろ過することによって結晶を採取した。ろ過には 0.1 μm のポアサイズを有するメンブレンフィルターをもちいた。ろ過により採取された結晶は 50℃の乾燥機で一日乾燥させた後、XRD、SEM により分析した。

実験条件は、反応濃度、温度、攪拌時間（反応時間）を変化させて行った。また、添加物として、ポリアクリルアミド (poly(acryl amide))、ポリアクリル酸 (poly(acrylic acid)) を混入して行った実験を行った。

(3) 多重同軸マイクロチューブを用いた反応晶析

反応晶析実験に用いた多重同軸マイクロチューブを図 2.3 に示した。

このデバイスは、内径 $272\ \mu\text{m}$ 、外径 $513\ \mu\text{m}$ の中空ガラスファイバーを内径 $2140\ \mu\text{m}$ のシリコンチューブに同軸上に配置した構造になっている。内管流体である炭酸ナトリウム水溶液と外管流体である塩化カルシウム水溶液はそれぞれシリンジポンプにより別々に供給され、層流部分で均一に混合される。本実験では、炭酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の初期濃度の比は 1:1 とした。結晶は先ほどと同様にメンブレンフィルターを用いた減圧ろ過によって採取され、同様の分析を行った。

実験条件は反応濃度、温度、滞留時間（反応時間）を変化させて行った。滞留時間を変化させるためには反応液の流量を変化させる方法と、線速を一定にして滞留部長さを変化させる方法があるが、シリンジポンプにより反応液の流量を変化させていく場合、細かい流量の調節が難しい。そこで後者の方法を用いて、滞留時間を変化させた。

(4) 添加剤を加えた実験

ポリアクリルアミドを添加剤として用いた実験では、反応液濃度を $0.1\ \text{mol/l}$ とし、ポリアクリルアミドを 1 wt% 添加して、通常のビーカー実験と同じように混合した。ポリアクリル酸を添加剤として用いた実験では反応液濃度を $0.01\ \text{mol/l}$ とし、ポリアクリル酸を $0.1\ \text{mmol/l}$ 添加した[3]。

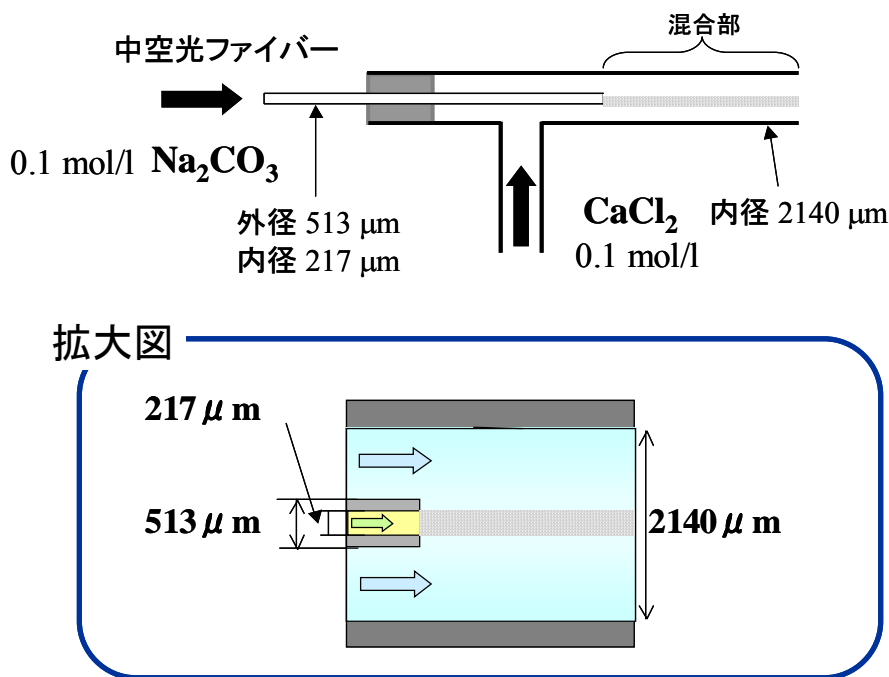


図 2.3 マイクロチューブデバイスの概要

2-2-3 分析

(1) X線回折測定

X線回折測定装置（Rigaku X-ray diffract meter、定格出力 60 kV、50 mA）を用いて結晶

の X 線回折強度を測定し、結晶多形の同定と定量分析を行った。実験で得られた結晶を 10 mg 測り取り（結晶が 10 mg に満たないときはその全量）、内部標準物質として加える同量の水酸化カルシウムと共にメノウ乳鉢中ですりつぶし、混合した。定量分析の際には結晶を 10 μm 程度（親指と中指で試料を少量はさみ、指をすり合わせて粒を感じない最大の大きさ）までよく粉砕する必要があるとされている[4]。混合試料をできるだけ凹凸が出来ないようにガラス試料板に充填し、X 線回折測定装置に装着する。用いた X 線は $\text{CuK}\alpha$ で、計測範囲は $10^\circ \sim 60^\circ$ 、ステップ間隔 0.050° で、スキャンスピード毎分 1.5° で測定を行った。オフセットは 0 で、管電圧は 40 kV、管電流は 40 mA である。各多形のピークの現れる箇所はデータベースになっている[5]。

(2) SEM 測定

生成した結晶の観察には走査型電子顕微鏡（JEOL JSM-6340FS FESEM）、小型走査電子顕微鏡（Tiny SEM テクネックス工房社）を用いた。

2-3 結果

2-3-1 標準試料を用いた XRD 検量線の作成

(1) 標準試料作成方法

1) カルサイト

カルサイトの標準試料を作成した。2 塩化カルシウム水溶液 12.5 ml と炭酸ナトリウム水溶液 300 ml をスターラーで勢いよく回転させながら混合した。濃度はそれぞれ混合液中（312.5 ml）での濃度が 0.005 mol/l となるように調整した。反応温度は 25°C である。混合開始から 24 時間後、ろ過により結晶を採取し、 50°C の乾燥機で 24 時間乾燥した。

2) アラゴナイト

アラゴナイトの標準試料を作製した。0.1 mol/l 炭酸水素カリウムと 0.1 mol/l 塩化カルシウム水溶液をそれぞれ試験管に 5 ml ずつとり、それをバーナーで沸騰させた。その後速やかに二液を混ぜ合わせ、ろ過により結晶を採取し、 50°C の乾燥機で 24 時間乾燥した。

3) バテライト

バテライトの標準試料を作成した。7.1 g の炭酸カリウムを蒸留水 100 ml に溶かし、さらにヘキサメタリン酸ナトリウム 0.03 g を入れた。この液をスターラーで勢いよく混合した中に、0.1 mol/l の塩化カルシウム水溶液を 0.5 ml/min の流量で注いだ。その後ろ過により結晶を採取し、 50°C の乾燥機で 24 時間乾燥した。

(2) 検量線の作成

(1) で作製された試料のそれぞれ混合比をかえたものと、同量の水酸化カルシウムを、メノウ乳鉢を用いて混合し、X 線回折強度を測定した。試料の混合比は表 1 に示す。No. 1 は水酸化カルシウムのみを試料である。

表 1 標準試料の混合比率

no	cal.	arg.	vat.
1	0.00	0.00	0.00
2	0.00	1.00	0.00
3	0.00	0.00	1.00
4	1.00	0.00	0.00
5	0.00	0.00	1.00
6	0.00	1.00	0.00
7	1.00	0.00	0.00
8	0.50	0.00	0.50
9	0.50	0.50	0.00
10	0.00	0.50	0.50
11	0.67	0.33	0.00
12	0.33	0.67	0.00
13	0.00	0.67	0.33
14	0.00	0.33	0.67
15	0.67	0.00	0.33
16	0.33	0.00	0.67
17	0.33	0.33	0.33

1) カルサイトとバテライトのみを含む試料

no.3、4、5、7、8、15、16 について、カルサイトの重量分率 $X_{\text{cal.}}$ 、バテライトの重量分率 $X_{\text{vat.}}$ 、とピーク強度比を図 2.4 にプロットした。ここで、横軸のカルサイト分率、バテライト分率は実験において得られた試料中の分率であり、水酸化カルシウムを混合する前の分率である。またピーク強度比 $I_x / I_{\text{Ca(OH)}_2}$ は多形 x のピーク強度（用いたカルサイト、アラゴナイト、バテライトのピーク位置はそれぞれ $2\theta=29.1^\circ$ 、 26.0° 、 27.0° である。）と水酸化カルシウムのピーク強度（ $2\theta=33.8^\circ$ ）の比を取ったものである。アラゴナイトを含まない試料より、カルサイト、バテライトについての検量線を得た。

$$X_{\text{cal.}} = \frac{I_{\text{cal.}}}{I_{\text{Ca(OH)}_2}} \times 0.84 \quad (1.12)$$

$$X_{\text{vat.}} = \frac{I_{\text{vat.}}}{I_{\text{Ca(OH)}_2}} \times 3.2 \quad (1.13)$$

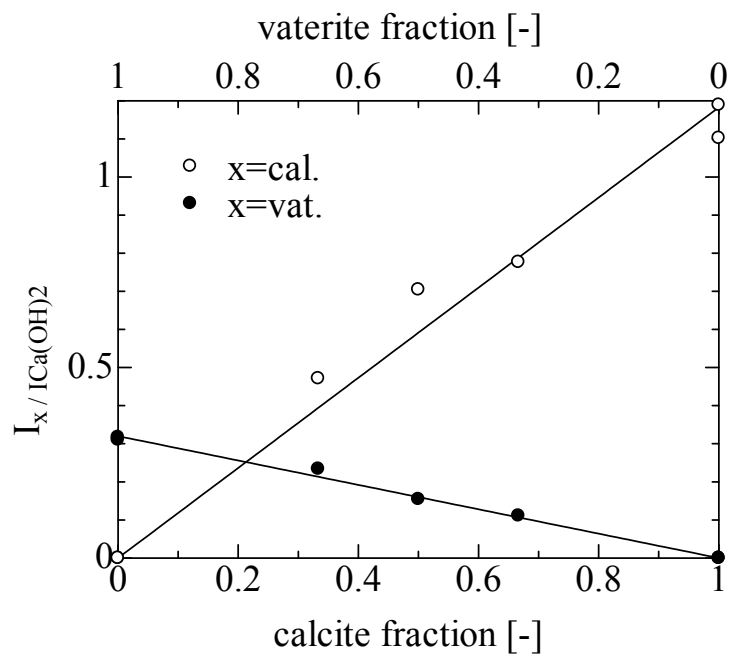


図 2.4 各試料の多形分率に対するピーク強度比 (cal.と vat.)

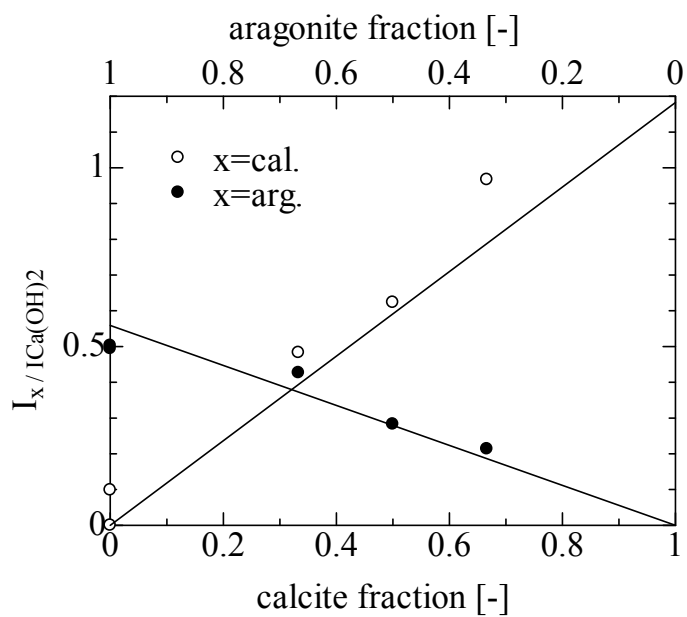


図 2.5 各試料の多形分率に対するピーク強度比 (cal.と arg.)

2) カルサイトとアラゴナイトのみを含む試料

no 2、6、9、11、12 について、先ほどと同様に恒量線を求めた。各多形分率に対するピーク強度比は図 2.5 に示す。恒量結果は次のようになった。

$$X_{\text{arg.}} = \frac{I_{\text{arg.}}}{I_{\text{Ca(OH)}_2}} \times 1.79 \quad (1.14)$$

2-3-2 反応晶析実験結果

(1) ビーカーによる反応晶析

1) 濃度の影響

ビーカーによる反応晶析実験を濃度 0.01mol/l、0.05mol/l、0.10mol/l で行った。

図 2.6～図 2.8 に各濃度ごとの結晶多形分率を示す。また、図 2.9 にそれぞれの濃度におけるカルサイト分率を示す。

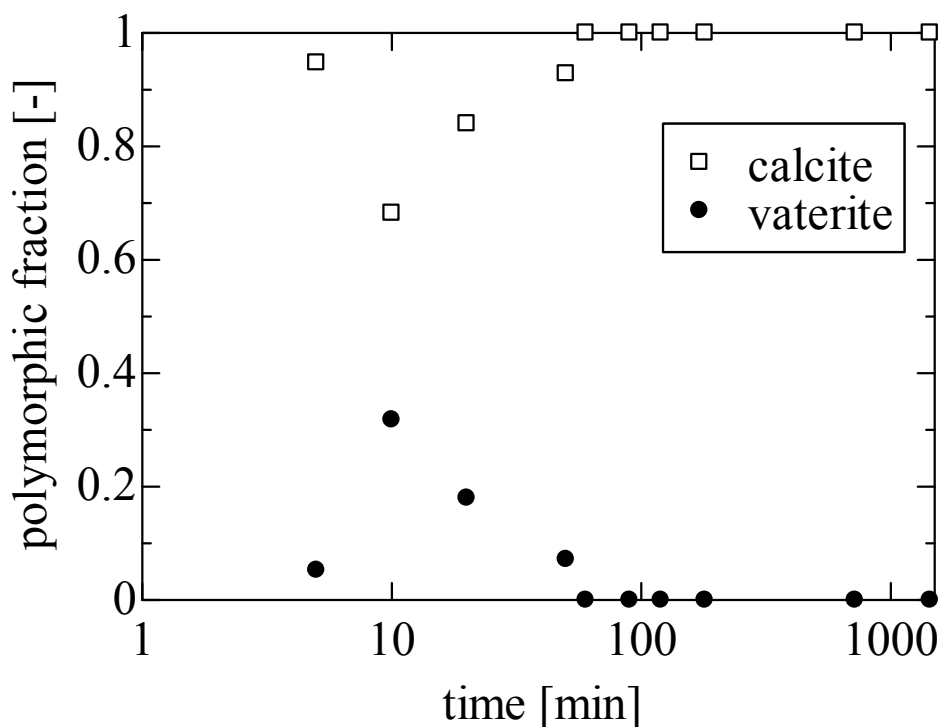


図 2.6 反応時間に対する各結晶の重量分率変化
(ビーカー、反応液濃度 0.01mol/l、反応温度 25℃)

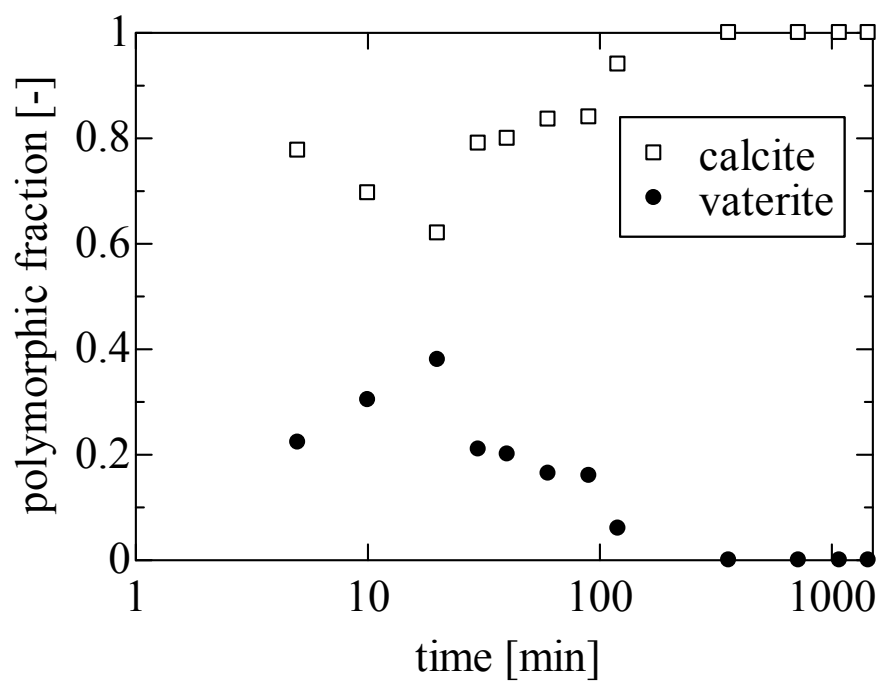


図 2.7 反応時間に対する各結晶の重量分率変化
(ビーカー、反応液濃度 0.05mol/l、反応温度 25°C)

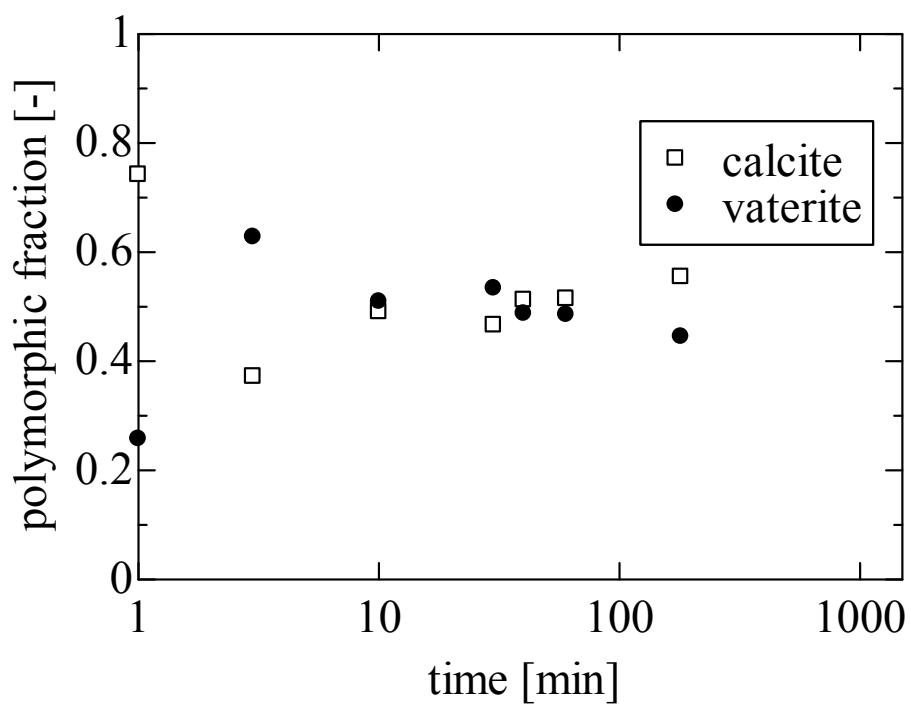


図 2.8 反応時間に対する各結晶の重量分率変化
(ビーカー、反応液濃度 0.10mol/l、反応温度 25°C)

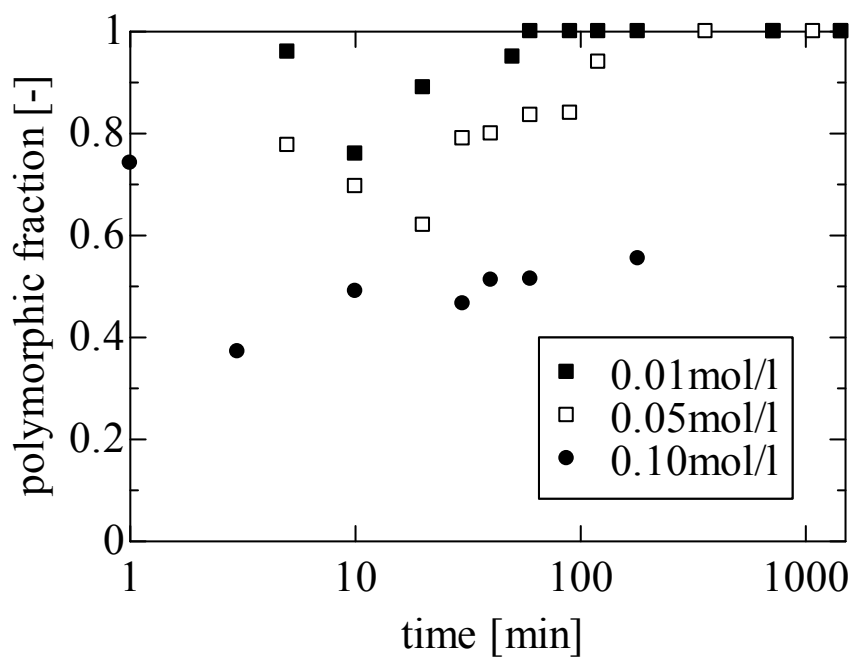


図 2.9 反応時間に対するカルサイトの重量分率変化
(ビーカー、反応温度 25℃)

25℃ではどの濃度においてもアラゴナイトの析出は観測されず、バテライト、カルサイトのみが生成した。どの濃度においても反応直後ではカルサイトの分率がほぼ 1 に近く、その後、カルサイト分率の減少に伴うバテライト分率の上昇、またその後、先ほどとは逆に、バテライト分率の減少に伴うカルサイト分率の上昇がみられる。以後、バテライトの増加している領域を「反応前期」、その後のカルサイトの増加している領域を「反応後期」と呼ぶ。この条件で反応を行うと、バテライトはもっとも多いところで、4 割程度しか得られないので、バテライト製造法としては適していない。

2) (b) 温度の影響

次に、濃度を一定として、温度を変化させて行った実験結果を示す。

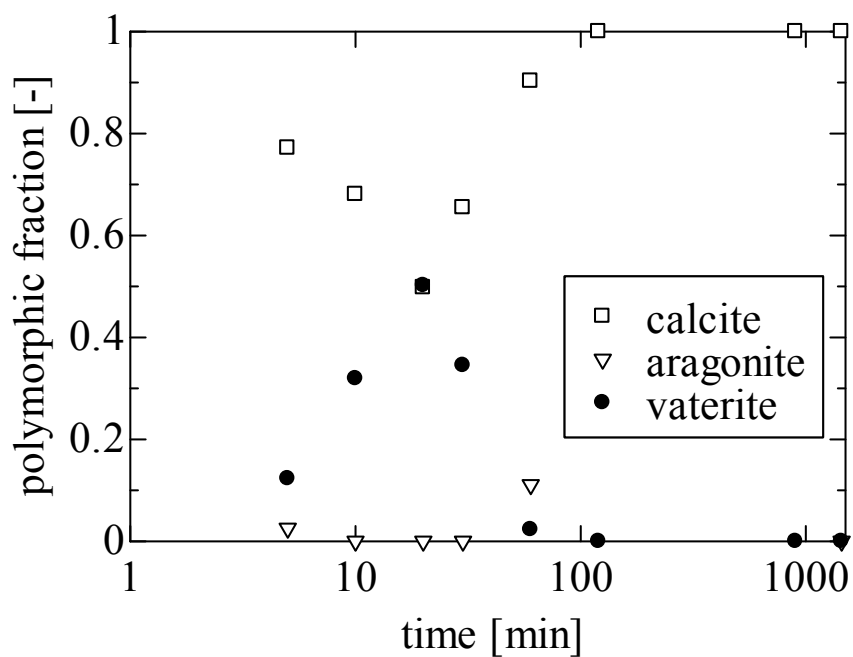


図 2.10 反応時間に対する各結晶の重量分率変化
(ビーカー、反応温度 40°C、反応液濃度 0.01 mol/l)

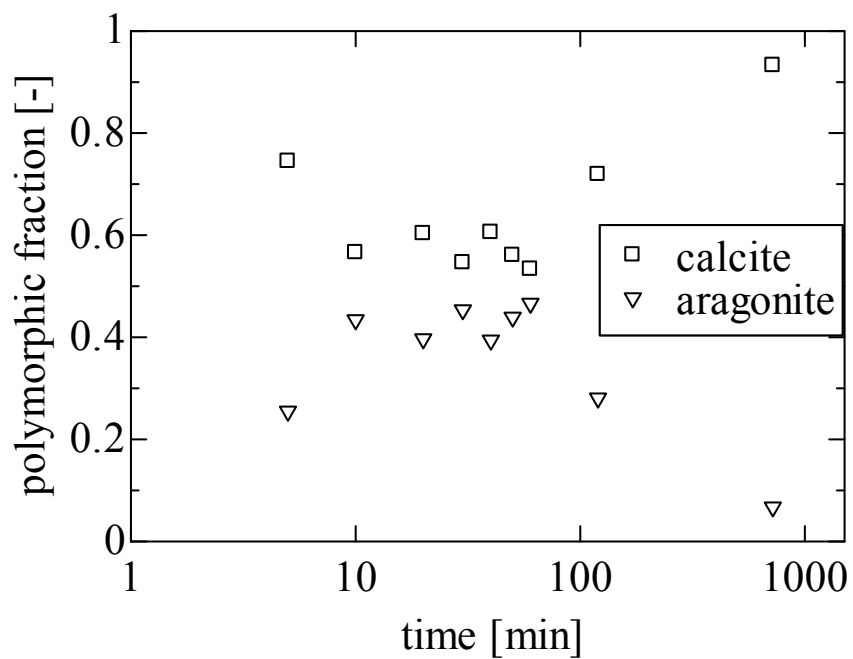


図 2.11 反応時間に対する各結晶の重量分率変化
(ビーカー、反応温度 60°C、反応液濃度 0.01 mol/l)

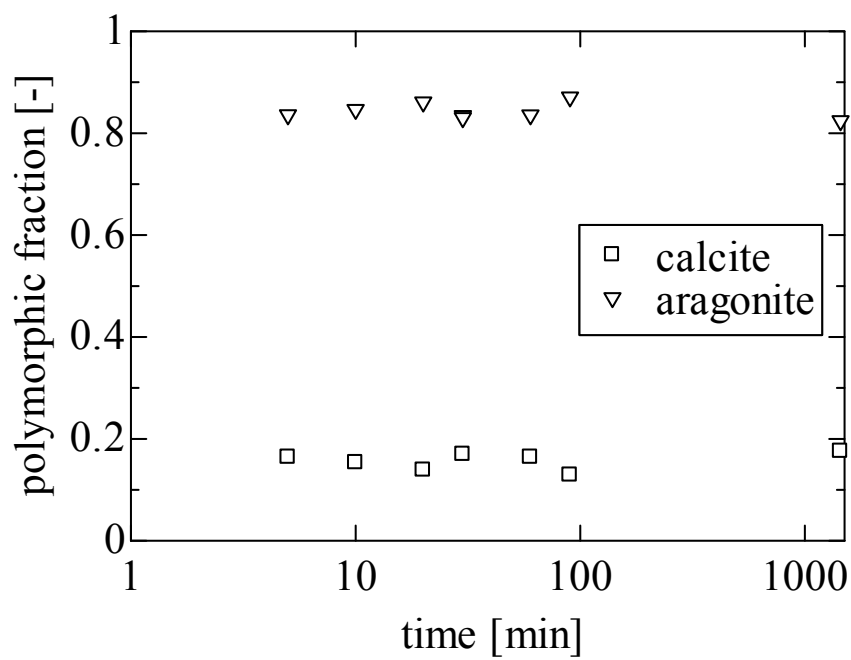


図 2.12 反応時間に対する各結晶の重量分率変化
(ビーカー、反応温度 80°C、反応液濃度 0.01 mol/l)

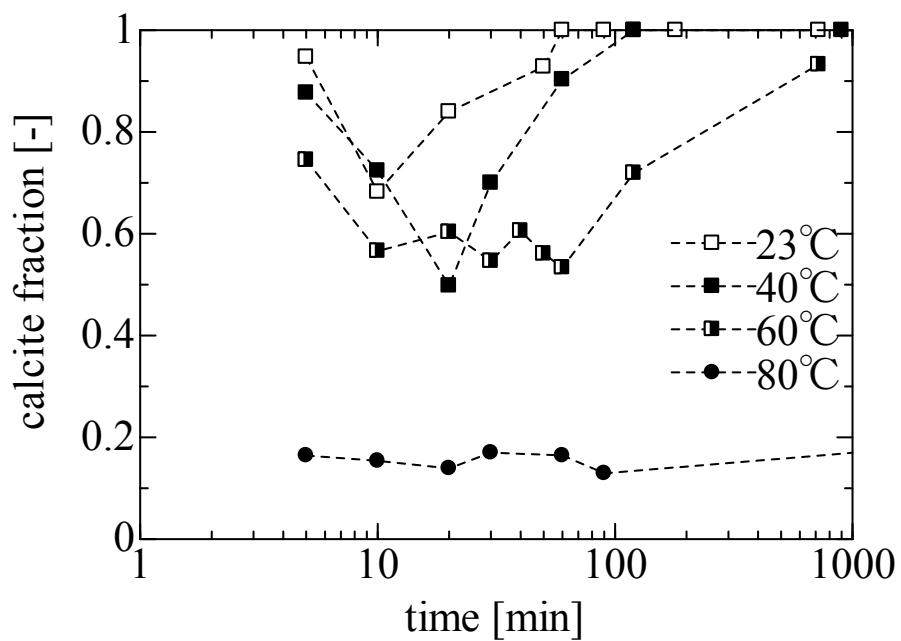


図 2.13 反応時間に対する各結晶の重量分率変化
(ビーカー、反応液濃度 0.01 mol/l)

25℃ではカルサイトとバテライトが生成し、40℃ではそれらに加え、アラゴナイトも出現した。また 60℃と 80℃ではバテライトは見られず、カルサイトとアラゴナイトのみが発生した。どの温度においても、先ほどの濃度を変化させた場合と同様、反応前期において、不安定結晶の出現が起こり、反応後期では不安定結晶の減少とカルサイトの増加が見られた。温度の上昇に伴い、各多形の溶解度は減少するため、反応液の初期化飽和度は上昇する。そのため、不安定結晶の生成量が増加し、安定結晶であるカルサイトの生成量は温度の上昇に伴い減少している。また、カルサイト分率が上昇に転じる反応前期と後期の境界の時刻も、不安定結晶の増加に伴い、遅くなっている。

(2) 多重同軸マイクロチューブを用いた反応晶析

多重同軸マイクロチューブを用いて反応晶析を行った。その温度の影響を次の図 2.14～図 2.17 に示す。

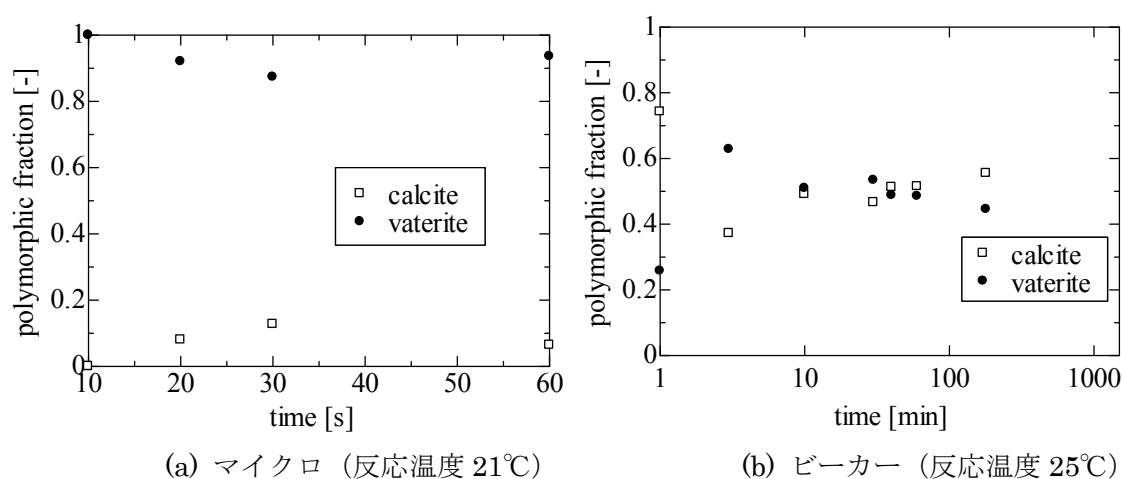


図 2.14 反応時間に対する各結晶の重量分率変化
(反応液濃度 0.10 mol/l)

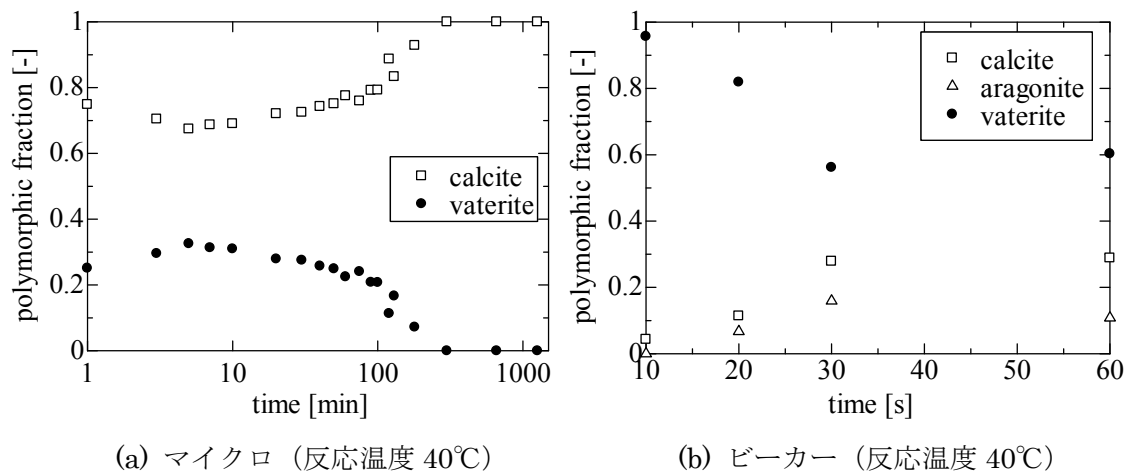


図 2.15 反応時間に対する各結晶の重量分率変化
(反応液濃度 0.10mol/l)

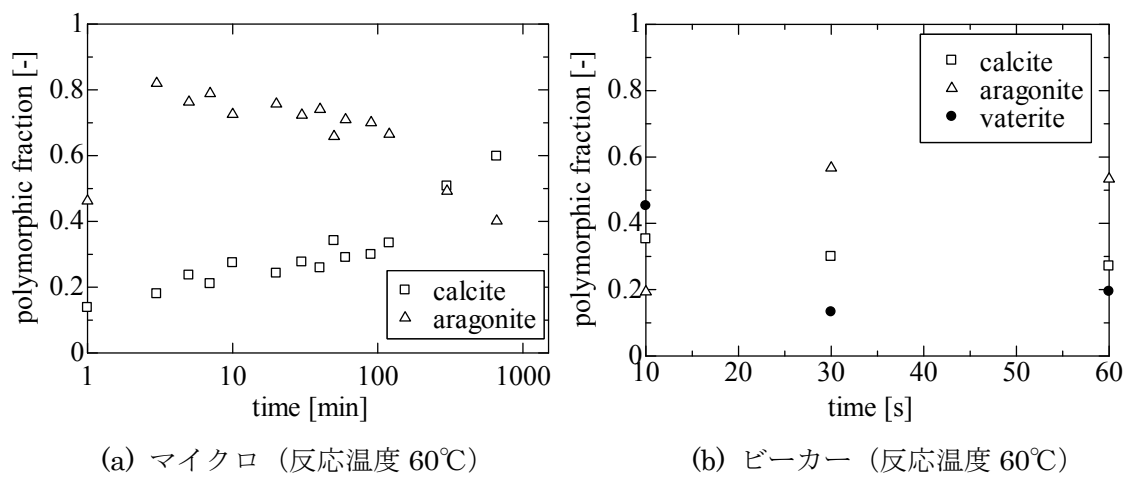


図 2.16 反応時間に対する各結晶の重量分率変化
(反応液濃度 0.10mol/l)

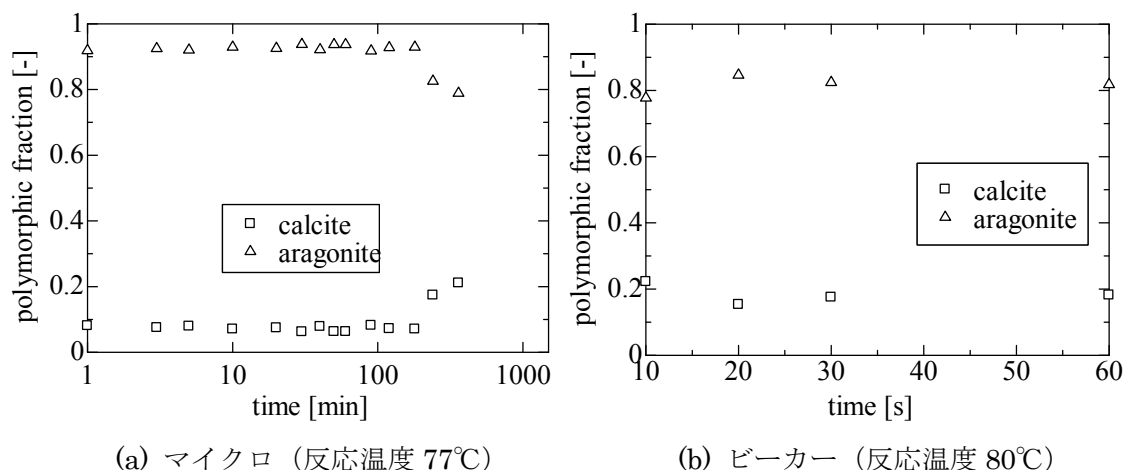


図 2.17 反応時間に対する各結晶の重量分率変化
(反応液濃度 0.10mol/l)

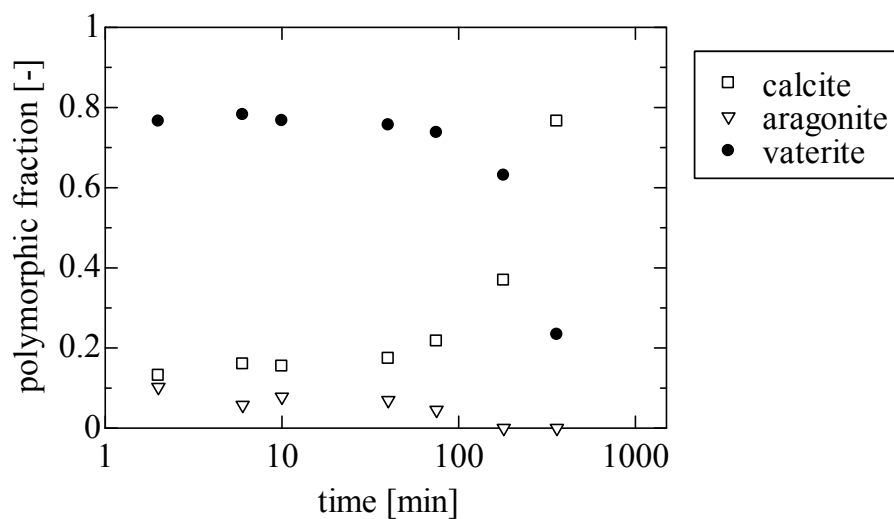
図 2.14～図 2.17 はそれぞれ温度を 25°C から 80°C まで変化させたときの各結晶の重量分率の時間変化をプロットしたものである。比較のため、左図にはマイクロチューブで反応晶析を行ったもの、右図にはビーカーを用いて反応晶析を行ったものを示した。反応液初期濃度は等しくして実験を行った。時間スケールがマイクロチューブでは秒単位、ビーカーでは分単位となっている。これはマイクロチューブ実験においては、滞留時間を長くするためには、反応管長さを長くする必要がある（現在の条件では線速が 1 cm/s のため、たとえば、10 分の滞留時間を稼ぐためには 6 m の長さの管が必要。）のだが、それほど長時間、層流の安定した流れを実現することができず、取りうる滞留時間が短くなってしまったためである。

25°C の実験では、ビーカーにおいてはバテライトが多くとも 6 割程度しか得られなかったのに対して、マイクロチューブでは 9～10 割程度得られている。また、マイクロチューブではビーカーに比べ短時間でバテライトが多く生成している。25°C では生成しているバテライト量は一定であるのに対して、40°C、60°C では、一旦生成したバテライトが減少する傾向を示している。さらに 80°C ではバテライトはまったく生成していない。

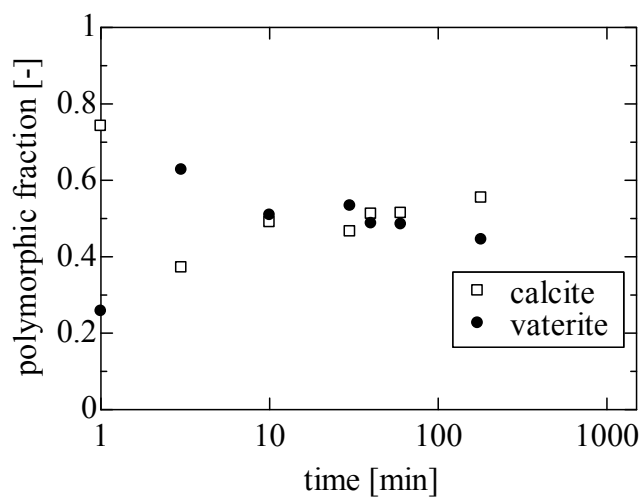
2-3-3 添加剤を入れた実験結果

(1) Poly Acryl Amide を添加剤として用いた場合

ビーカー実験において、添加剤として Poly Acryl Amide を入れ、これらの炭酸カルシウムの晶析反応への影響を見た。



(a) Poly Acryl Amide を添加したもの（ビーカー）
(反応液濃度 0.10mol/l、Poly Acryl Amide 1wt%、反応温度 25℃)

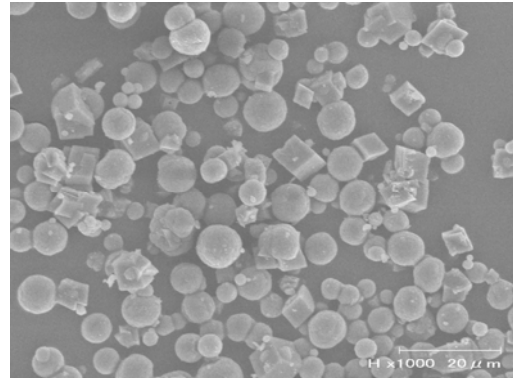
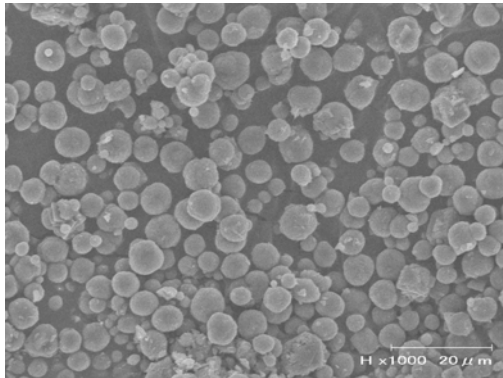


(b) Poly Acryl Amide を添加しない通常のもの(ビーカー)
(反応液濃度 0.10mol/l、反応温度 25℃)

図 2.18 反応晶析への添加剤の影響 (Poly Acryl Amide)

Poly Acryl Amide を添加したものはバテライト分率が増加している。また 25℃の実験であるにもかかわらず、アラゴナイトの生成が見られる。

また Poly Acryl Amide を添加したものの、SEM 写真を示す。



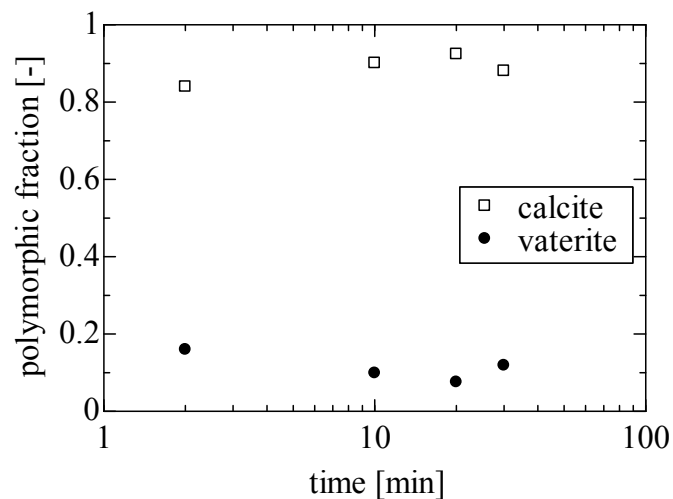
(a) Poly Acryl Amide を添加したもの (ビーカー)
(反応液濃度 0.10mol/l、反応温度 25℃、混合時間 60min)

(b) Poly Acryl Amide を添加しないのもの (ビーカー)
(反応液濃度 0.10mol/l、反応温度 25℃、混合時間 60min)

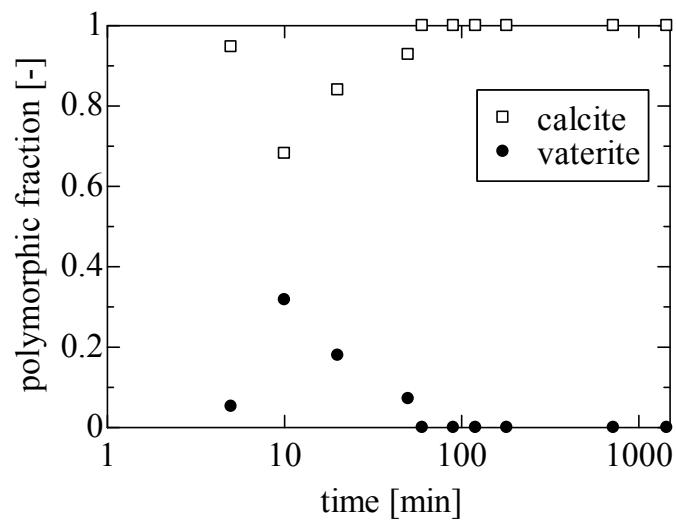
図 2.19 Poly Acryl Amide を添加した場合の結晶の変化

(2) Poly Acrylic Acid を添加剤として用いた場合

次に、添加剤として Poly Acrylic Acid を用いた場合の実験結果を示す。



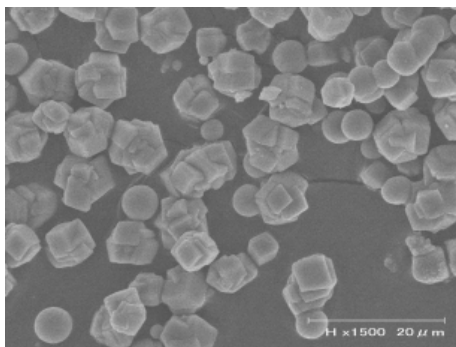
(a) Poly Acrylic Acid を添加したもの(ビーカー)
(反応液濃度 0.01mol/l、反応温度 25℃)



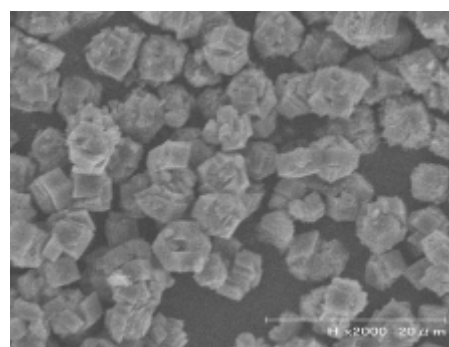
(b) Poly Acrylic Acid を添加しない通常のもの(ビーカー)
(反応液濃度 0.01mol/l、反応温度 25℃)

図 2.20 反応晶析への添加剤の影響 (Poly Acrylic Acid)

また、その SEM 写真を示す。



(a) Poly Acrylic Acid を添加したもの
(ビーカー)
(反応液濃度 0.01mol/l、反応温度 25℃、
混合時間 60min)



(b) Poly Acrylic Acid を添加しないもの
(ビーカー)
(反応液濃度 0.01mol/l、反応温度 25℃、
混合時間 60min)

図 2.21 Poly Acrylic Acid を添加した場合の結晶の変化

2-4 考察

2-4-1 ビーカーによる反応晶析

(1) 濃度の影響

どの濃度域においても、反応直後にカルサイトの分率がほぼ1になり、バテライトが増加する反応前期、バテライトの減少とカルサイトの増加が起こる反応後期に分類することができる。この傾向は過去にも報告されている[6, 7]。図 2.22 は本報で測定を行った、カルサイト、バテライト、アラゴナイトの3つの多形に加え、それら3種類の結晶の前駆体である、Amorphous Calcium Carbonate(以下 ACC)の量についても測定を行った結果である。この図では、炭酸カルシウムの晶析反応が次の二つの段階に分類できる。前半ではまずすべての生成物が、ACC になり、ACC からカルサイト、バテライトが生成している段階である。なお、この実験は 25℃ で実施されたものであるので、アラゴナイトは生成していない。後半は、ACC がすべて消滅し、結晶間での転移が起こっている段階である。この結晶間の転移は各多形の溶解度の差を駆動力として進んでいく。つまり、溶解度が高く、結晶安定性の低い、バテライトは溶解度が低く、結晶安定性の高いカルサイトに転移するのである。またこれには十分な時間が必要なことがわかる。

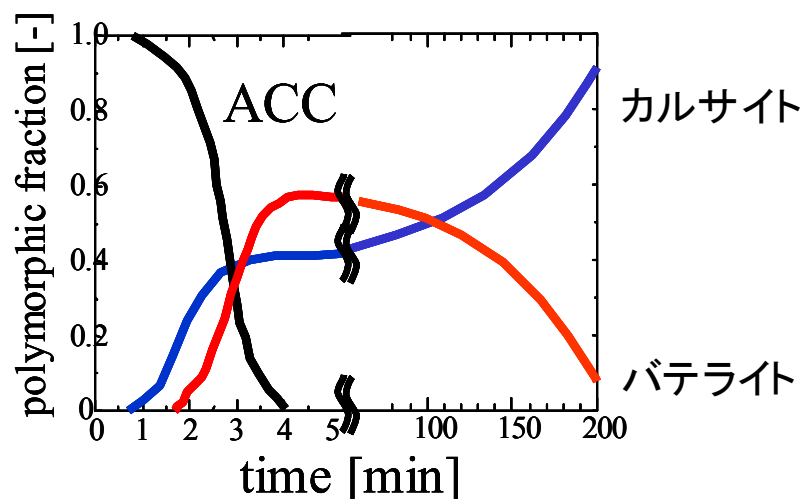


図 2.22 ACC を含んだ各結晶の重量分率変化

(2) 温度の影響

温度を変化させた実験では、25℃ではカルサイトとバテライト、40℃ではその二つの結晶に加え、アラゴナイトが、60℃と 80℃ではバテライトが消滅し、カルサイトとアラゴナイトがそれぞれ生成した。つまり、温度により、安定な多形が変わるということである。しかし、ここで各多形の溶解度を考えてみると、各多形の溶解度は温度の上昇に伴い、減少していくが、溶解度の大小は変わらない。つまり、どの温度域においてもバテライトの溶解度はアラゴナイトよりも高いのにもかかわらず、低温ではアラゴナイトが発生せず、高温ではバテライトが消滅

する。

2-4-2 マイクロチューブを用いた実験

マイクロチューブで生成した結晶とビーカーで生成した結晶を比較すると、両者に反応時間の違いはあるが、25℃の実験結果では、マイクロチューブのほうがバテライトの生成量が高く、ほぼ9割から10割に達している。これは先ほどの過去の結果とも違った傾向である。つまり、さきほどの引用例ではACCから結晶が生成するときは、カルサイトがバテライトに先んじて生成していたが、マイクロではバテライトが主生成物となっている。ここで、2-1-2節で取り上げた、結晶核生成理論に基づいた考察を行う。臨界核生成自由エネルギーを考えると、カルサイトを立方体、バテライトを球と考えると、それぞれの臨界核生成自由エネルギー $\Delta G_{c, \text{calcite}}$ 、 $\Delta G_{c, \text{vaterite}}$ は次式のようになる。

$$\Delta G_{c, \text{calcite}} = \frac{32\gamma^3}{(\Delta\mu)^2} \quad (1.15)$$

$$\Delta G_{c, \text{vaterite}} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta\mu)^2} \quad (1.16)$$

ここで、各結晶の表面張力が等しいとし、それぞれの反応液の濃度が0.1 mol/lであると仮定すると

$$\frac{\Delta G_{c, \text{calcite}}}{\Delta G_{c, \text{vaterite}}} = 1.75 \quad (1.17)$$

となり、カルサイト核生成の際に、バテライトの1.75倍のエネルギー障壁を越えなければならないことにある。よって、核生成の段階ではバテライトの生成が優先的に起こると考えられる。しかし、引用例ではカルサイトの核生成が優先的に起こり、本報のマイクロチューブを用いた実験ではバテライトの核生成が優先的に起こっている。この理由として一つ考えられるのは、結晶の成長過程に関することである。つまり、ビーカーによる混合では、衝突が頻繁に起こっているのに対して、マイクロチューブのなかでは、混合が主に分子拡散によってなされており、機械的な混合がないので、結晶同士の衝突頻度が低く、結晶同士の衝突による成長がビーカーに比べて妨げられているのではないかと考えられる。

2-5 Fluent®

2-5-1 目的

マイクロチューブでの混合のほうがビーカーによる混合よりも、過飽和度が高いのではないかとの推定を確かめるため、Fluent®を用いた数値シミュレーションにより、管内の濃度分布を算出する。

2-5-2 計算条件

計算領域を Fig. 5-1 に示す。これはマイクロチューブ実験のデバイスを模したものである。この領域を中心軸を回転対称として、流れの式（連続の式、Navier-Stokes 式）、拡散方程式、反応式を解いた。拡散係数は以下の Einstein の関係式を用いて算出した。

$$D = \frac{uRT}{zF} \quad (1.18)$$

u : イオンの移動度

z : 価数

F : ファラデー定数

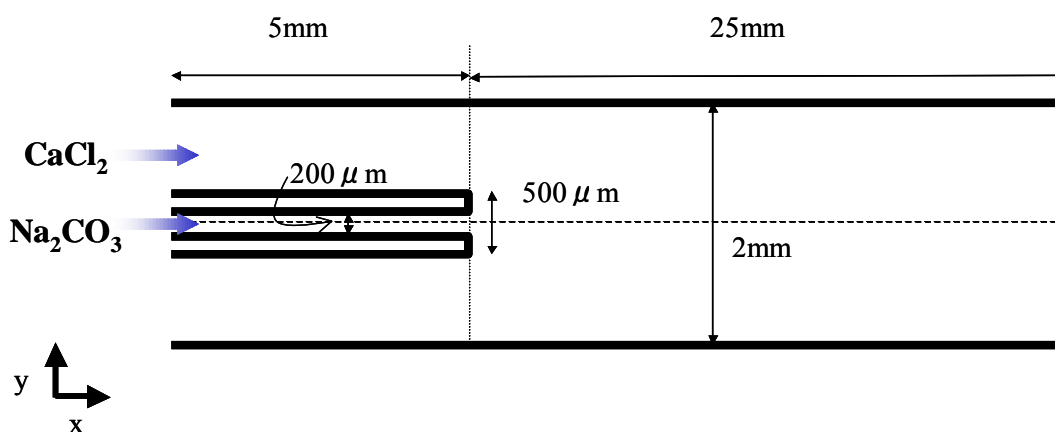


図 2.23 計算領域

ここでカルシウムイオン、炭酸イオンの水中での移動度は 6.17×10^{-4} 、 7.46×10^{-4} [$\text{cm}^2/(\text{sV})$] なので、それぞれ拡散係数は 7.93×10^{-6} 、 9.58×10^{-6} [cm^2/s]となる。計算では個々のイオンの拡散係数を設定することができないので、拡散係数として平均値の 8.75×10^{-6} [cm^2/s]を用いた。初期濃度は 0.1 mol/l とし、温度は 25°C とした。

反応式には生成した粒子は流れに影響しないという仮定を用い、反応モデルとして $A+B \rightarrow C$ になるという液相反応モデルを用いた。



ここで、反応速度式はアレニウス型で表わされるとした。

$$-r_A = k \exp(-E_a / RT) \quad (1.20)$$

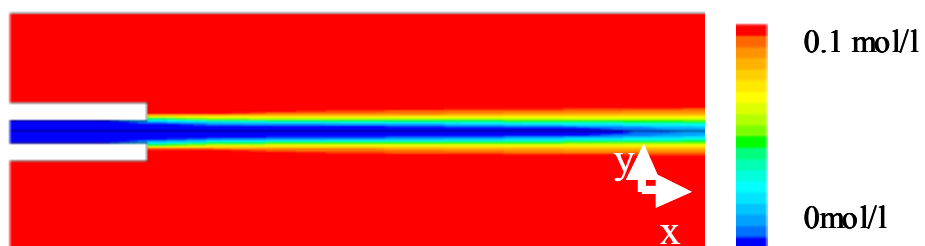
$$k = 1 \times 10^{10} [\text{mol/s}]$$

$$E_a = 1 \times 10^6 [\text{J/mol}]$$

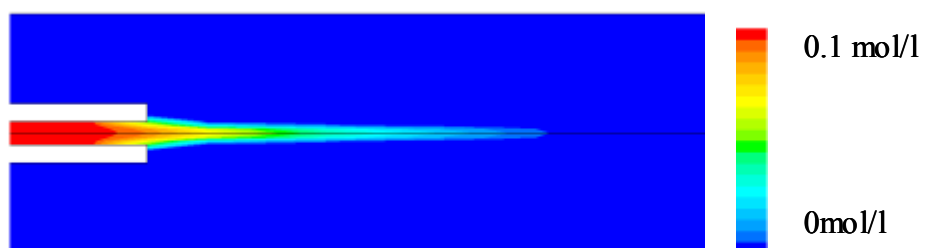
反応速度定数は、反応物が中心軸上に線状に生成するよう、十分速くした。

2-5-3 計算結果

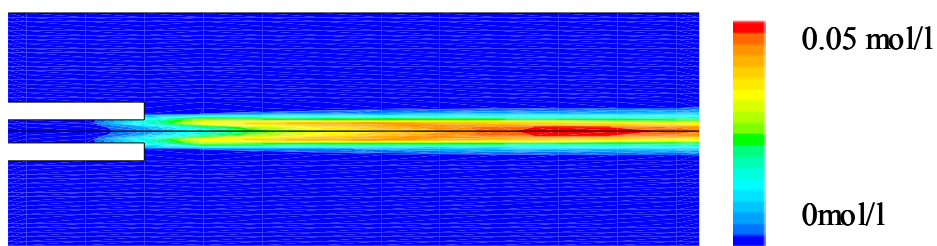
以上の条件のもとで計算した計算結果を図 2.24 に示す。



(a) Ca^{2+}



(b) CO_3^{2-}



(c) CaCO_3

図 2.24 各物質の濃度分布 (a)、(b)は原料、(c)は生成物

これより、外管流体の界面でイオンの混合が起こっていることがわかる。

また図 2.25 に、反応管出口からの距離が 1 mm から 5 mm での過飽和度の半径方向の分布の時間変化を示す。これは線速が 1 cm/s なので、0.1 s から 0.5 s に相当する。この空間平均を取ったものが図 2.26 になる。直線は混合前の過飽和度を示す。ビーカーにおける完全混合を仮定すると、過飽和度は瞬間的に 1 に下がるはずなので、ビーカーに比べてマイクロデバイスでは高い過飽和度がある時間保たれていると考えられる。

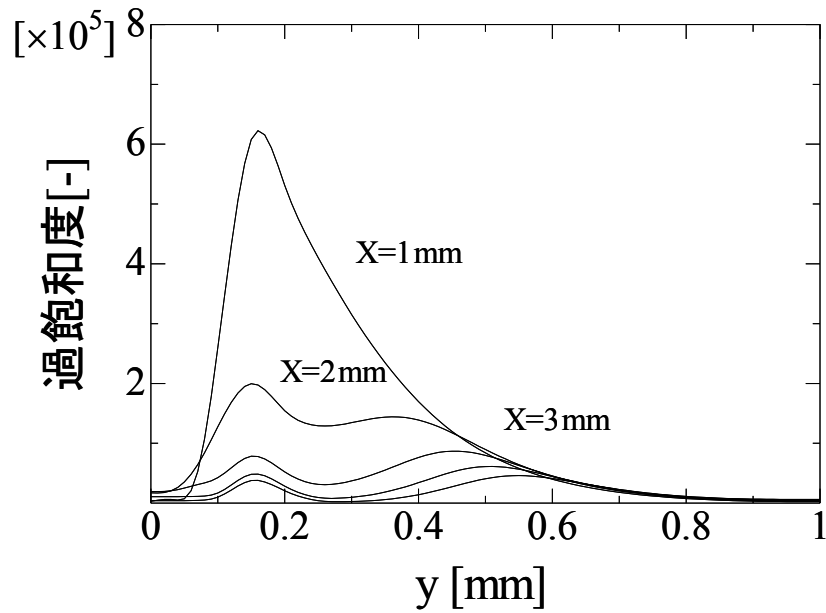


図 2.25 半径方向の過飽和度分布

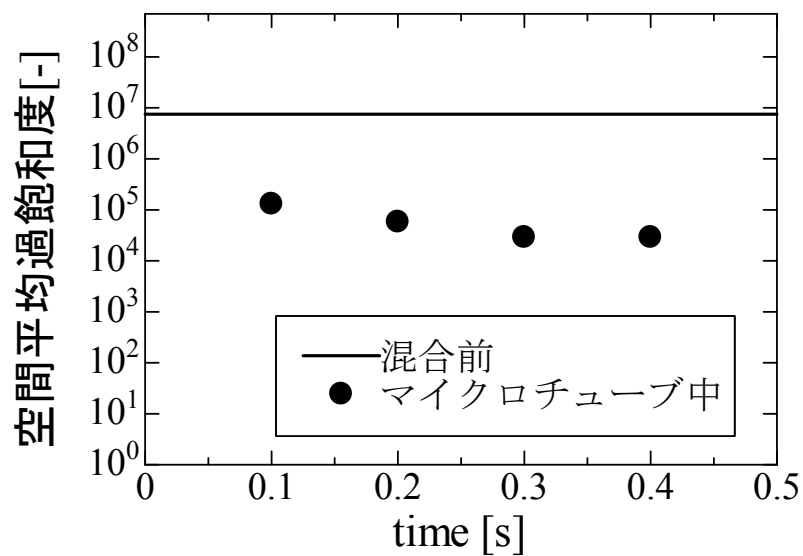


図 2.26 空間平均過飽和度の時間変化

2-6 結論

- 1) ビーカーを用いた混合実験において、炭酸カルシウムの晶析反応の濃度変化、温度変化に対する挙動を観察した。
 - 2) 多重マイクロチューブを用いた混合実験において、次のことがわかった。
 - ・過飽和度を高く保ちながら反応が行える。
 - ・滞留時間分布をシャープに制御できる。
- 2 次核生成頻度が低く、成長過程は期待できない。

参考文献

- 1 Plummer LN, Busenberg E, "The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solution between 0°C and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O", *Geochimica et cosmochimica acta* **46** (6): 1011-1040, 1982
 - 2 Kim WS, Hirasawa I, Kim WS, "Polymorphic change of calcium carbonate during reaction crystallization in a batch reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **43** (11): 2650-2657, 2004
 - 3 Yu SH, Antonietti M, Colfen H, Hartmann J, "Growth and self-assembly of BaCrO₄ and BaSO₄ nanofibers toward hierarchical and repetitive superstructures by polymer-controlled mineralization reactions", *Nano Letters* **3** (3): 379-382, 2003
 - 4 X 線回折の手引 改訂第 4 版 (1990) 理学電機株式会社
 - 5 Powder diffraction file / compiled by the JCPDS-International Centre for Diffraction Data ; in cooperation with the American Ceramic Society
 - 6 Ogino T, Suzuki T, Sawada K, "The formation and transformation mechanism of calcium-carbonate in water", *Geochimica et cosmochimica acta* **51** (10): 2757-2767, 1987
 - 7 Sawada K, "The mechanisms of crystallization and transformation of calcium carbonates", *Pure and Applied Chemistry* **69** (5): 921-928, 1997
-

第3章 アセンブル型マイクロリアクター用金属担持炭素膜

触媒の開発とメタノール改質器への応用

3.1 緒言

3.1.1 はじめに

近年の精密加工技術の飛躍的な発展に伴いマイクロテクノロジーとよばれる新しい概念が出現してきた。これはマイクロスケールの微小空間を活用し、流体を高速かつ高精度に扱い反応させるもので、マイクロ化学・流体システムは、反応・分析の効率化・高速化のための革新的な技術としてのみならず、新反応系の場としても注目を集めている。特に、マイクロ化学プラントは従来の工業的物質生産の方法を根底から変革するものとして化学産業だけではなく関連する医療、製薬、バイオ関連、食品産業などからも大きな期待が寄せられている。また、省資源や省エネルギーに貢献し、環境に優しい革新的技術として 21 世紀に欠くことのできない新製造法になるものと予想されている。

マイクロ化学で用いられる装置が持つ特徴として①装置内の単位体積あたりの表面積(壁面や触媒層)が大きい、②装置内容積が小さい、の 2 つが挙げられる。①から熱や物質の移動が効率良く起こり、かつ反応や温度を制御しやすいことが、②から持ち運びが容易となり、オンサイトでの反応が可能となることがいえる。

新しい反応装置の開発動向には大きく 2 つの流れがある。1 つは、シリコンチップのような微細加工が容易な材料にいくつかの機能が複合的に埋め込まれた、いわゆる Lab on a Chip と呼ばれる複合デバイス型で、この反応装置は高価ではあるが微少な化学物質を検出あるいは製造する能力に秀でているため、一般的には各種センサや、DNA あるいはタンパク質に代表される高付加価値の化学物質を少量合成する目的に適していると考えられている。もう 1 つは単一の機能をそれぞれデバイス化させた後、これを組み合わせることにより、種々の化学反応を行わせる単機能デバイス集積型で、個々の基本デバイスが安価で大量生産が可能で、これらを様々に組み合わせることにより、あらゆる化学反応に対応できるところが強みである。すなわち、この方式では個々の基本デバイスがビルディングブロックとなり、これらを組み合わせることにより化学反応を効率良く遂行する反応装置（ビルディング）となる。

マイクロ化学プラントを実用化するためにはマイクロ単位操作論を確立するとともに、これらの特長を活かしたマイクロミキサーやマイクロリアクターなどのマイクロデバイスを開発し生産プロセスへと適用していくことが必要である。

3.1.2 本研究の目的

本研究は、現在急速に開発が進められている PEFC 向け改質器へマイクロリアクターを適用

することを目的としている。そのためには、マイクロリアクターをできるだけ安価に製造する必要がある。これまで開発した多段式アセンブル型マイクロリアクターは、微細加工を一切必要としないため、非常に安価に作製でき、反応エレメントと触媒エレメントを組み合わせるという設計概念に基づいているため、非常にメンテナンスがしやすいというリットも有している。本研究では、このリアクターを PEFC 用の改質器として適用するために、反応器に装填する金属担持炭素膜触媒膜を調製し、新規改質用触媒としての性能評価を行った。さらに、メタノールの改質による水素の製造を試みた。その結果に基づき、マイクロ空間内での反応メカニズムの解明と併せ、本デバイスの性能評価及び PEFC 向けマイクロ改質器としての可能性を検討した。

3.2 実験

3.2.1 アセンブル型マイクロリアクター

(1) 設計概念

先に述べたように、マイクロリアクターは装置内単位体積当たりの表面積が大きいため、熱・物質の移動効率が良く、反応・温度制御が容易に行える。また装置内容積が小さいため、オンサイトでの反応が可能といった特性を有している。このような特性を生かすことによって PEFC 向けのマイクロ改質の構築が期待できる。しかしながら、マイクロリアクターは、フォトリソグラフやエッチングといった技術を用いて微細加工したものに触媒をコーティングするなど高価なものが一般的である。マイクロリアクターを改質器として適用させることを考えると、フォトリソグラフ等の微細加工を使用せず安価に作製できるもの、かつ劣化に伴う触媒交換や反応器部品の取替えが容易に行え、簡易なメンテナンスができるのもでなければならない。そこで、反応エレメントと触媒エレメントを組み合わせることでマイクロ空間を創製するという新しい設計概念に基づき、アセンブル型マイクロリアクターを開発した。アセンブル型マイクロリアクターの特徴として、①多段式であるため、各段で異なる触媒を挿入することが可能、②微細加工を一切必要としない、③触媒交換等のメンテナンスが非常に容易に行えるといったことが挙げられる。また、従来の反応器との相違点は、触媒を充填あるいは壁面に担持するのではなく、別途に作製した炭素触媒膜を挿入している点である。

(2) アセンブル型マイクロリアクターの構造

図 3.1～3.3 に新規に作製したマイクロリアクターの構造を示す。このマイクロリアクターは、3cm×3cm、厚み 500 μ m のステンレス製のプレートと、同じくステンレス製の幅 2mm、厚み 500 μ m のガスケットを組み合わせ、マイクロ空間を創製し、そこへ炭素触媒膜を挿入することで構成されている。したがって、ガスケットの厚みが 500 μ m の場合、1 段あたりの体積は 0.45cm³ となる。また、ステンレス製のプレートには 1mm×20mm のスリット状の流路があり、このプレートを交互に組み合わせることで、下から流入した気体は炭素触媒膜と接触して反応しながら上段へと流れる構造を有している。

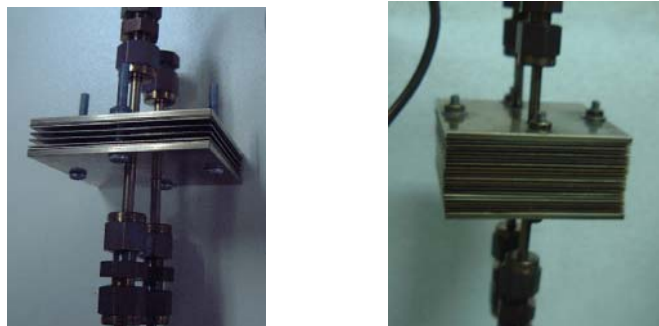


図 3.1 アセンブル型マイクロリアクターの概観

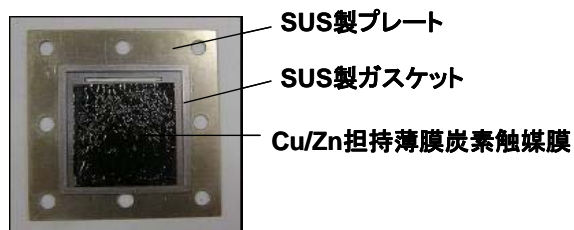


図 3.2 反応エレメントと触媒エレメントの組み合わせ基本ユニット

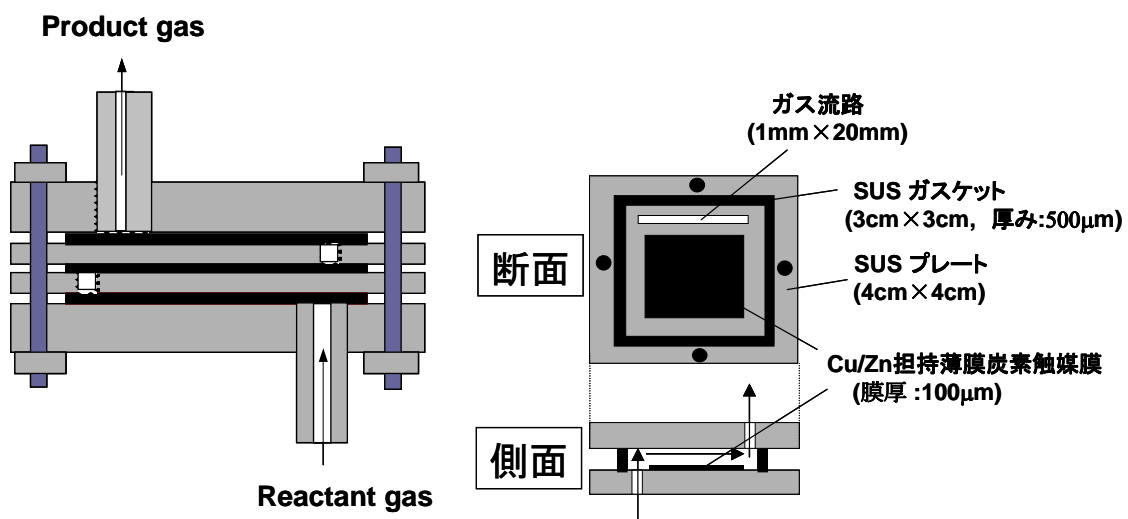


図 3.3 アセンブル型マイクロリアクターの内部構造

3.2.2 Cu/Zn 担持薄膜炭素触媒膜の調製

(1) ポリアミック酸膜の作製

まず、炭素膜の前駆体となるポリアミック酸膜を作製した。ポリアミック酸はジアミンとテトラカルボン酸二無水物を重合することにより得られる。本研究ではジアミンには 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)をテトラカルボン酸二無水物にはビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)を用いた。なお、テトラカルボン酸とジアミンによるポリアミック酸の合成には水が反応を阻害するため、ジアミンもテトラカルボン酸二無水物も 100℃において 1 時間真空乾燥し、水分を除去した後に使用した。また、溶媒には N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)を用い、水素化カルシウムを添加し、20mmHg にて減圧蒸留を行い、精製した後に使用した。

ポリアミック酸の合成は、15℃に保った浴槽内で窒素気流下、三ツロフラスコを用いて、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを脱水した DMAc に溶解させた。ジアミンが十分溶解した後、テトラカルボン酸二無水物を DMAc に加え、攪拌して溶解させ、パスツールピペットを用いてこの溶液をジアミン/DMAc 溶液にすばやく滴下して混合した。この混合液を 24h 攪拌することでポリアミック酸溶液を合成した。ポリアミック酸溶液 (BPDA-ODA) の構造式を図 3.4 に示す。

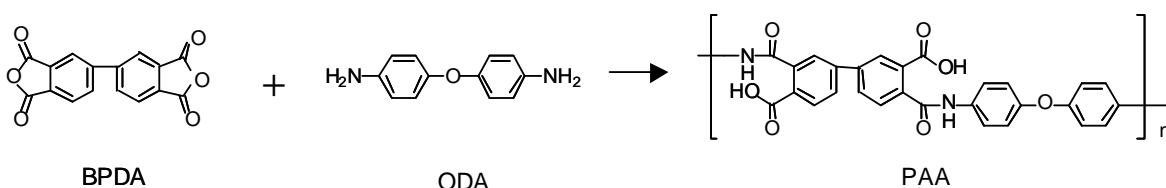


図 3.4 ポリアミック酸溶液の合成

合成したポリアミック酸溶液を直径 95mm のシャーレに約 10g キャストし、真空定温乾燥器を用いて 60℃にて 24h 真空乾燥することで、厚さ約 100 μ m のポリアミック酸膜を作製した。シャーレ内のポリアミック酸膜は、蒸留水中に浸してシャーレから剥離させた。

(2) 触媒担持

触媒の担持法としてはイオン交換法を用いた。イオン交換法を用いることで、触媒となる金属がイオン交換サイトのみに担持されるため、炭化した後も膜中に高分散で存在すると考えられる。イオン交換に用いた金属は Cu と Zn である。所定の濃度に調製した CuSO₄、Zn(NO₃)₂ 水溶液をビーカーに適量とり、25%アンモニア水を滴下し、アンミン錯イオン溶液を調製した。調製したイオン交換溶液にポリアミック酸膜を 24h 含浸してイオン交換を行った。イオン交換が進行するとともに、溶液が酸性になるため、適宜アンモニア水を滴下し pH=9 になるように調節した。pH の調節には pH 試験紙または pH メータを用いた。調製した CuSO₄、Zn(NO₃)₂ 水溶液は濃緑であるが、25%アンモニア水を滴下によって、濃緑から青く変色する。溶液が濃

青となればアンモニア水の滴下を止め、pH 測定を行った。

(3) 炭素膜の作製

金属イオンを担持したポリアミック酸膜を変形しないようアルミナ板で挟み、200℃で1時間真空乾燥した後、マッフル炉を用いて500ml/min 窒素気流下において、イミド化・炭化を行った。昇温速度は2~8℃/min、炭化時間は1~5時間、炭化温度は500℃~1000℃の範囲内で変化させ、炭化条件の影響を検討した。

3.2.3 炭素膜触媒の性状分析

(1) 熱重量分析装置による金属担持量、膜重量変化の測定

炭素膜上の金属担持量を算出するために、熱重量測定装置 TGA（島津 TGA-50）を用いて空気雰囲気下 20℃/min の昇温速度で 700℃まで昇温して、炭素膜を燃焼させた。燃焼後の重量と初期重量から金属担持量を計算した。この際、担持した金属は酸化物の形態となっているものと仮定して計算を行った。

(2) 各金属担持量の測定

炭素膜上に担持した Cu/Zn がどのような比で担持しているのかを高周波プラズマ発光分析装置（島津、ICPS-7500）を用いて測定した。標準溶液には硝酸銅三水和物水溶液・硝酸亜鉛六水和物水溶液を希釈し Cu²⁺, Zn²⁺濃度 50ppm のものを調製した。測定試料は、炭素触媒膜をメノウ乳鉢で細かく粉砕したもの約 1mg を採取し、塩酸に担持した金属を溶解させ、その試料濃度が数十 ppm 程度の濃度になるように調製した。

(3) 炭素膜上金属の構造観察

500℃~900℃で炭化した炭素膜の金属結晶状態及び金属の分散状態を透過型電子顕微鏡 TEM（JEOL、JEM-1010）を用いて観察した。炭素膜試料をメノウ乳鉢でエタノールを少量加えてできるだけ細かく粉砕し懸濁液を作製した。作製した懸濁液を試験管に移し約1時間超音波をかけ大きな粒子を沈殿させた。試験管中の上澄み液を、濾紙上に置いたマイクログリッド上に一滴から二滴ほど滴下し、その後作製したマイクログリッドをデシケータ中で1日真空乾燥し観察試料とした。

(4) X線回折装置による Cu/Zn 結晶状態の検討

炭化温度の違いによる炭素膜中の金属イオンの結晶状態を検討するためにX線回折測定（島津、XD-610）を行った。試料は炭化温度 500℃, 700℃, 900℃の三種について行った。各試料において測定回折角度 $2\theta = 30 \sim 80^\circ$ 、 $1^\circ/\text{min}$ 条件下で測定した。

(5) 定容式ガス吸着装置による炭素膜の表面積測定

作製した炭素膜触媒の表面積を自動比表面積/細孔分布測定装置（日本ベル(株)、BELSORP-mini）を用いて測定した。定容法による窒素の吸着等温線を測定し、BET 法を用いて解析することにより、表面積を計算した。

3.2.4 メタノール水蒸気改質実験

メタノール水蒸気改質実験に用いた装置の概略を図 3.5 に示す。9 段または 15 段に組み上げたアセンブル型マイクロリアクターにメタノール水溶液を導入した。原料の水／メタノール比はメタノール水溶液の組成により調整し、エバポレータにより気化させた後、ヘリウムと同伴させて供給した。マイクロリアクターは全体を空気恒温槽内に設置し、恒温槽の温度を反応温度とした。反応後の生成ガスはヘリウムガスと混合して希釈した後、マイクロガスクロマトグラフ(Micro-GC) (VARIAN、CP-2003) を用いてオンラインで定量・分析した。Micro-GC は 2 種類のカラム (MS-5A、Poraplot-Q) を有しており、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 CH_3OH を全て測定することができる。一般的な実験条件を表 3.1 に示す。

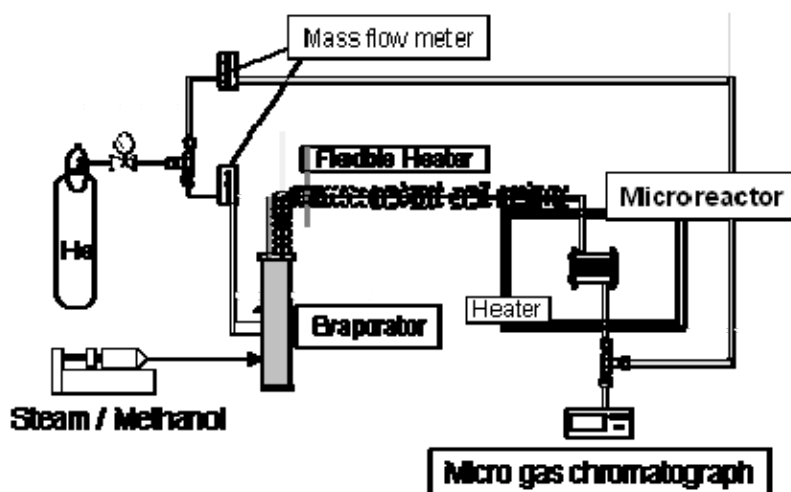
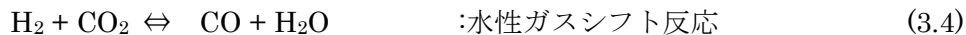
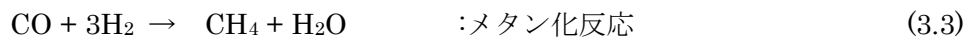
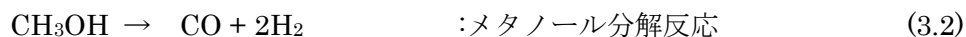
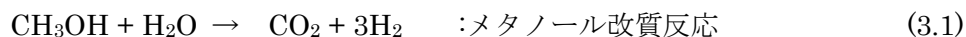


図 3.5 実験装置概略図

表 3.1 メタノール水蒸気改質の基本条件

マイクロリアクタ段数(段)	9 , 15
流路幅 (μm)	500
反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	220~340
He流量 (ml/min)	20
Methanol流量 ($\mu\text{l}/\text{min}$)	3~17
Steam / Methanol (-)	1

また、メタノールの改質スキームは以下の通りである。



式(3.1)は主反応であり、メタノールから直接水素と炭酸ガスが生成する。式(3.2)～(3.4)は副反応であるが、特に式(3.3)で生成するメタンは水素の損失となり、式(3.2)と式(3.4)で生成する一酸化炭素は燃料電池の電極を被毒するため、副反応を抑制した水蒸気改質が望まれている。

3.3 結果と考察

3.3.1 Cu/Zn 担持炭素膜触媒の特性に対する作製条件の影響

(1) Cu/Zn 担持炭素触媒膜の分析結果

1) 熱重量測定装置による燃焼時の炭素膜触媒の重量変化

図 3.6、3.7 に Cu10Zn1-700,1000 触媒 (Cu と Zn を金属塩重量比 10:1 でイオン交換したポリアミク酸膜を 700℃及び 1000℃で炭化した炭素触媒膜) を、熱重量測定装置を用いて燃焼させた際の熱重量曲線を示す。炭素膜は主に 350～450℃の温度範囲で燃焼が進行している。通常、炭素膜は酸素存在下では使用できないが、350℃以下の反応温度範囲であれば酸素存在下であっても使用できる可能性がある。実際、マイクロリアクターを用いて 220～340℃の反応温度範囲で CO の酸化実験を実施したが、触媒が失活して水素生成量が減少するといった傾向は見られなかった。また、金属担持量は炭素膜燃焼後の重量からを計算した。この際、担持金属はすべて酸化物の形態となっているものと仮定して計算を行った。

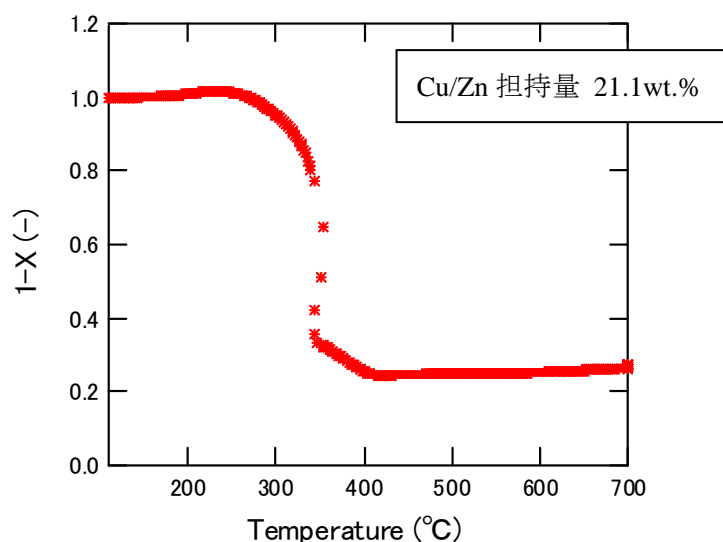


図 3.6 Cu10Zn1-700 触媒燃焼時の TG 曲線

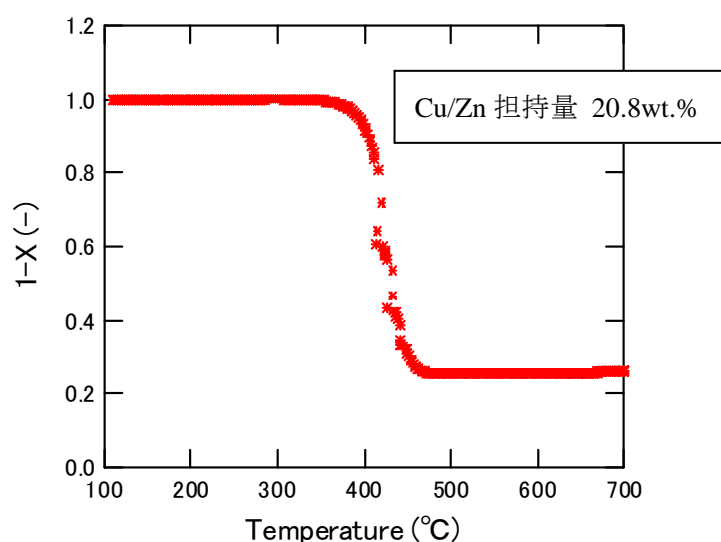


図 3.7 Cu10Zn1-1000 触媒燃焼時の TG 曲線

2) 各金属担持量及び BET 表面積測定結果

Cu/Zn 比、炭化温度などを変化させて作製した 8 種類の Cu/Zn 担持炭素膜触媒について、高周波プラズマ発光分析装置による各担持金属量測定、窒素吸着装置による比表面積測定を行った。結果を表 3.2 に示す。同時に炭化温度（炭化時間 1h・炭化昇温速度 5°C/min）、イオン交換金属塩重量比、金属塩濃度等の条件も併せて示す。表 3.2 より、作製した Cu/Zn 二元触媒はイオン交換溶液中の金属塩の重量比を変化させることにより、各担持金属量をある程度の範囲で操作できることが分かる。炭化温度の効果については、500°C から徐々にミクロ孔(0.8~1nm)が発達し比表面積が増加し始め、700°C 炭化で極大となり 900°C 以降再び減少していくという傾向が見られた。700°C 以上の高温炭化で比表面積が減少する原因は発達したミクロ孔が熱収縮することに起因すると考えられ、このような高温炭化では熱分解反応よりも主に結晶化を伴う構造変化が起こっていると推測される。

表 3.2 炭素膜触媒の各種分析結果

						TG	ICP		Belsorp	
			金属塩重量比		金属塩濃度(mol/l)	全金属量(wt.%)	各金属量(wt.%)		Vm(cm ³ /g)	S(m ² /g)
	試料	炭化温度(°C)	Cu ²⁺	Zn ²⁺			Cu	Zn		
①	Cu/Zn	500	4	6	1	16.1	10.8	5.3	0	10
②	Cu/Zn	500	6	4	1	16.5	12.2	4.3	0	15
③	Cu/Zn	700	6	4	1	18.5	14.4	4.1	116	506
④	Cu/Zn	700	10	1	1	21.1	19.5	1.6	95	417
⑤	Cu/Zn	700	10	1	2	19.4	17.5	2.3	110	473
⑥	Cu/Zn	700	20	1	1	25.1	23.6	1.5	93	406
⑦	Cu/Zn	900	10	1	1	18.8	18.1	0.7	60	261
⑧	Cu/Zn	1000	10	1	1	20.8	20.3	0.5	25	108

図 3.8a に昇温速度 5 °C/min・炭化温度 700°Cの条件における、比表面積に対する炭化時間の影響を示す。また、図 3.8b には炭化時間 1 時間・炭化温度 700°Cの条件における昇温速度の影響を示す。図 3.8a より炭化時間を 5 時間にするによって、比表面積は 12%程度増加した。しかし、それ以上の炭化時間の延長は比表面積の増大には至らなかった。また、図 3.8b より昇温速度を 2 °C/min まで下げて低速昇温することにより、比表面積は 13%程増加したことが分かる。なお、昇温速度 8 °C/min の条件で作製した触媒膜はメタノール水蒸気改質実験途中で割れてしまい機械的強度に欠けるものであった。これは 2 °C/min のような低速昇温では、その熱分解速度が緩慢なのに対し、高速昇温の場合は熱分解が急速に起こるため、試料内において発生する熱分解ガスの濃度や分圧が高く、それらが系外へ拡散・放出される際、炭素膜壁が破損され、機械的強度の低下につながったと考えられる。以上の点を考慮すると、より低速で昇温することが炭素膜の機械的強度、比表面積の増大に重要な因子であると言える。

また、全ての触媒膜の金属担持量はおおよそ 20wt.%前後であった。ポリアミック酸のカルボキシル基の量から計算した金属担持量の理論値は 23wt.% (炭化過程での重量減少：約 50%) であり、ほぼ全てのカルボキシル基が Cu^{2+} あるいは Zn^{2+} イオン交換されているといえる。しかし、カルボキシル基へのイオン交換だけでは金属担持量が少なく、メタノール水蒸気改質において反応率が向上しない一因となるため、試料⑤のように高い金属塩濃度中にポリアミック膜を含浸させ触媒膜表面にも金属を担持させることを試みたが、結果は試料④とほぼ同一となり担持金属量の向上には至らなかった。

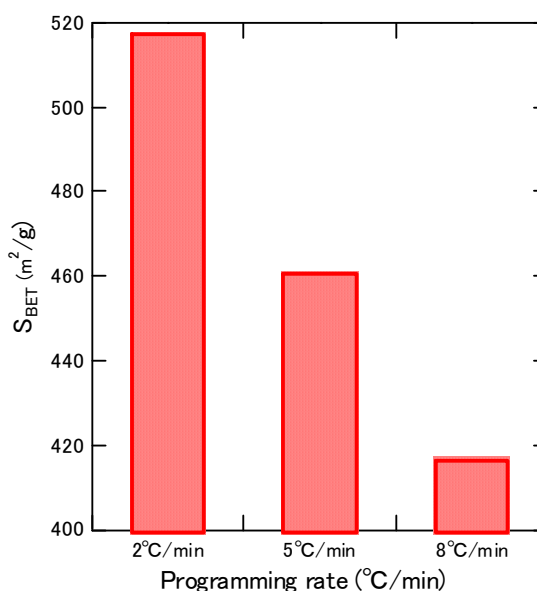
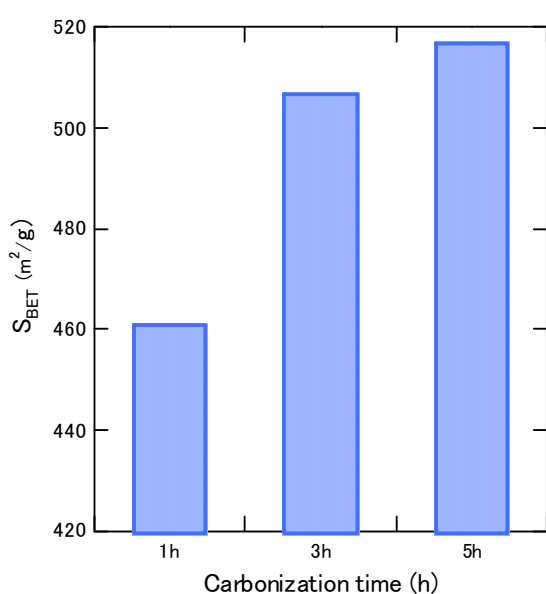


図 3.8a BET 表面積に対する炭化時間の影響 図 3.8b BET 表面積に対する昇温速度の影響

3) 透過型電子顕微鏡による担持金属の構造観察

図 3.9～3.11 に炭化温度 500℃、700℃、900℃で作製した炭素触媒膜の TEM 画像を示す。700℃炭化までは主に 20nm 以下の小さな金属粒子が比較的高分散している様子が確認できる。しかしながら、900℃炭化した触媒膜ではシンタリングが進行し、触媒粒子が凝集した結果、40～50nm 程度にまで金属粒子が大きくなっている様子が確認できる。

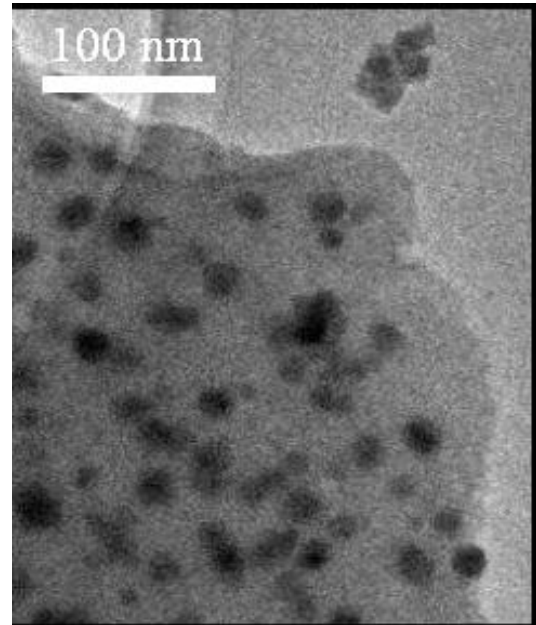
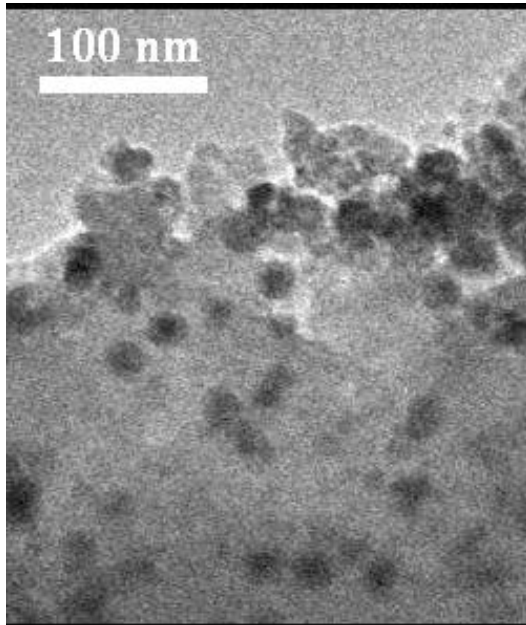


図 3.9 炭素膜触媒の TEM 写真(Cu₁₀Zn₁-500) 図 3.10 炭素膜触媒の TEM 写真(Cu₁₀Zn₁-700)

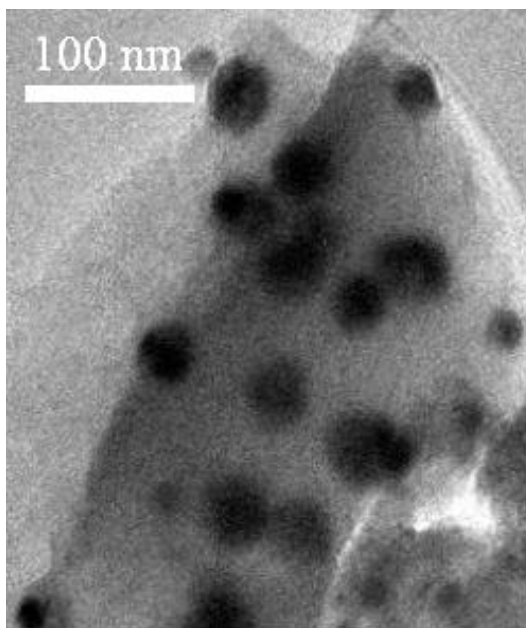


図 3.11 炭素膜触媒の TEM 写真(Cu₁₀Zn₁-900)

4) X線回折装置による Cu/Zn 結晶状態の検討

図 3.12 に炭化温度 500℃、700℃、900℃ で作製した炭素触媒膜の XRD 測定結果を示す。500℃ において炭化して作製した触媒膜の各金属のピークは非常にブロードでありアモルファスな構造を有していると考えられるが、炭化温度の上昇に伴い Cu ピークはシャープとなり、結晶化が進行している様子が確認できる。特に 700℃ を超える高温炭化では急激に結晶化が進行していることが観測された。これは先述したように高温におけるシンタリングの進行を裏付けるものである。

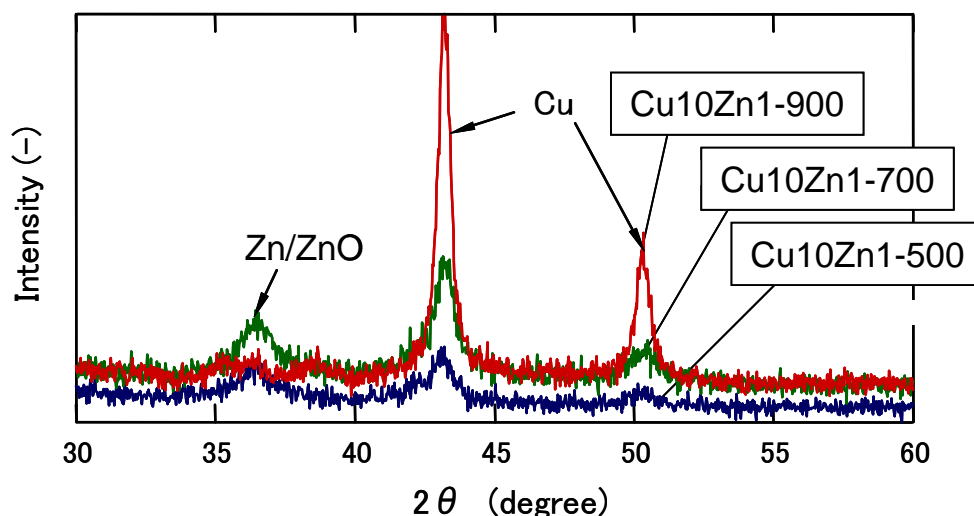


図 3.12 作製した炭素膜触媒の XRD 分析結果

(2) メタノール水蒸気改質実験結果（触媒性能の検討）

1) Cu/Zn 炭素膜触媒を用いたメタノール水蒸気改質の反応特性

図 3.13 に Cu10Zn1-700 触媒を 9 段マイクロリアクターに装填し、メタノール水蒸気改質を行ったときの転化率及び各ガスの収率を示す。同様に図 3.14 は 15 段マイクロリアクターを用いた場合の結果である。図 3.13 より、全ての温度域においてメタン化反応が抑制され、メタンが生成していないことが分かる。この結果は、図 3.14 に示す 15 段マイクロリアクターにおいて転化率が上昇した時も同じであり、ほとんどメタンの生成は認められなかった。通常メタノール水蒸気改質では、水蒸気改質反応の他にメタノール分解・メタン化反応・水性ガスシフト反応が副反応として起こりうることが予想される。中でも、メタン化反応は大量の水素を消費するだけでなく、生成したメタンの後処理が問題になるなど改質反応の中でも最も問題となる副反応と言える。したがって、本研究で調製した Cu/Zn 炭素触媒膜はほとんどメタン化反応が起こっておらず、非常に効率よくメタノールから水素に転化できる触媒膜であり、大きなメリットを有しているといえる。

また、通常の化学反応ではそのスケールアップの際、煩雑な化学工学的検討を必要とするが本マイクロデバイスにおいてはこのような積層枚数を増加させるといった、単純なナンバリングアップによってスケールアップすることが可能である。

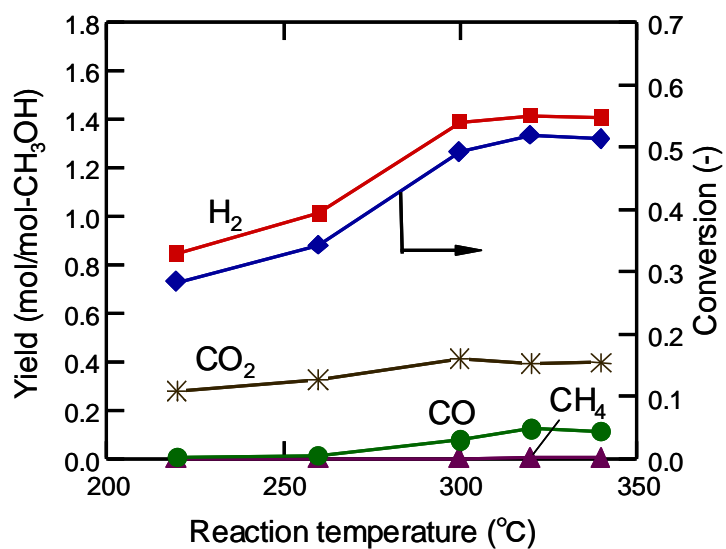


図 3.13 9 段マイクロリアクターによる水蒸気改質結果
(Cu10Zn1-700 触媒 W=1.08g)

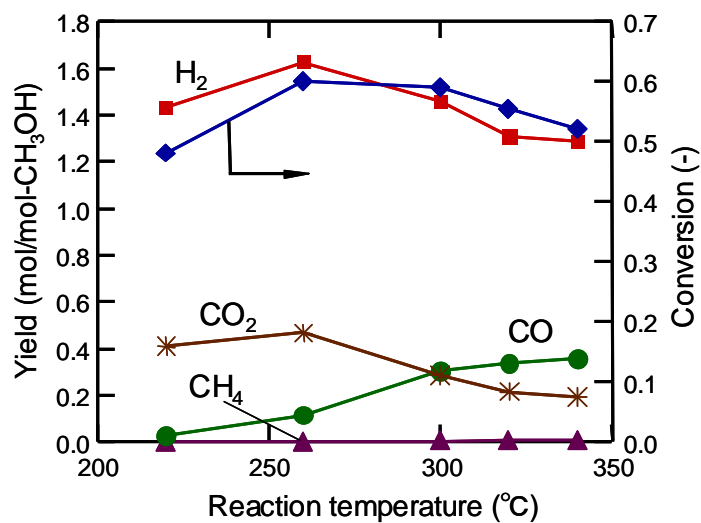


図 3.14 15 段マイクロリアクターによる水蒸気改質結果
(Cu10Zn1-700 触媒 W=1.71g)

2) 触媒炭化温度の影響

500℃、700℃、900℃で炭化した Cu10Zn1 触媒膜を 15 段マイクロリアクターに装填してメタノール水蒸気改質を行ったときの転化率及び各ガス収率を図 3.15～3.16 に示す。金属担持量は各膜とも 20wt.%前後であり大差はないが、炭化温度により比表面積が大きく変化し、転化率に大きく影響を及ぼしていることが確認できる。700℃炭化により作製した触媒膜を使用したときに最も反応性が高い結果となった。これは、700℃における炭化によりマイクロ孔が最も発達し、比表面積が最大となりメタノールと触媒金属との接触効率が向上したことが主要因と考えられる。500℃で炭化した触媒の比表面積は 700℃で炭化した触媒の比表面積のわずか 3 % 程度であるため、メタノール転化率が低いと推測される。900℃で炭化して作製した触媒膜は 500℃炭化のものと比較すると約 17 倍もの比表面積を有するにも関わらず、最も転化率が低い結果となった。これは、高温炭化による触媒粒子のシンタリングの進行・触媒粒子分散性の低下による触媒の失活が大きく、反応性が低下したと考えられる。

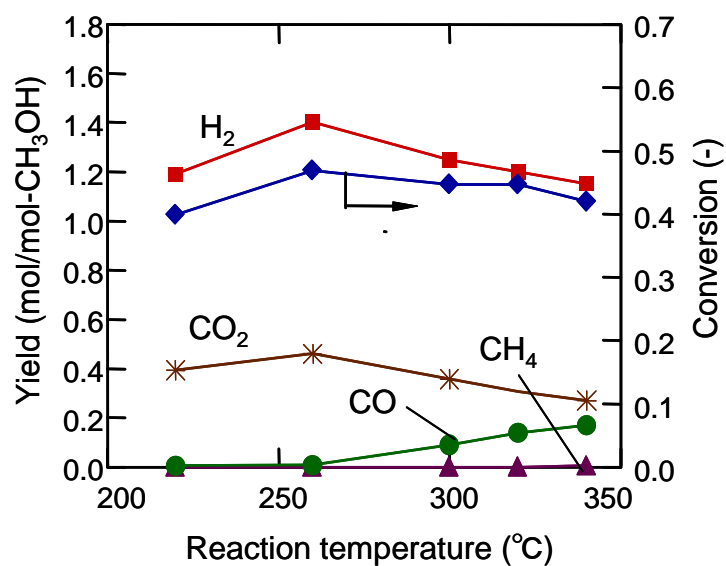


図 3.15 Cu10Zn1-500 触媒によるメタノール水蒸気改質結果
(金属担持量 19.7wt.% $S_{\text{BET}} = 15\text{m}^2/\text{g}$)

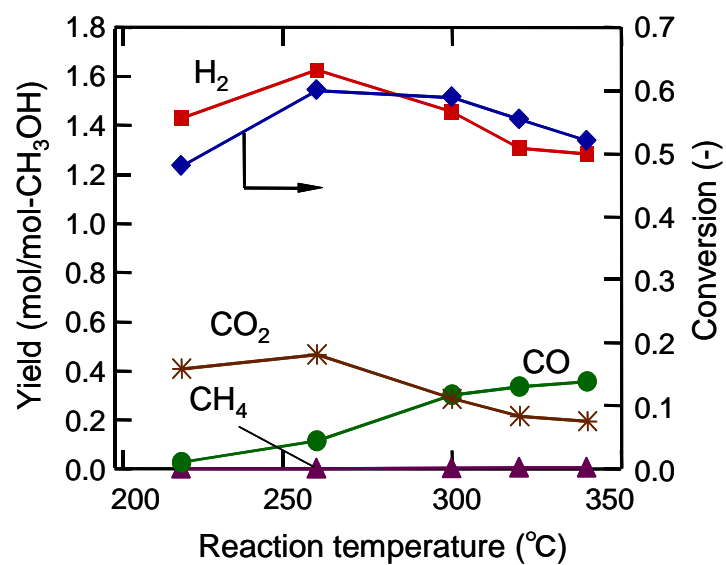


図 3.16 Cu10Zn1-700 触媒によるメタノール水蒸気改質結果
(金属担持量 21.1wt.% $S_{\text{BET}} = 473\text{m}^2/\text{g}$)

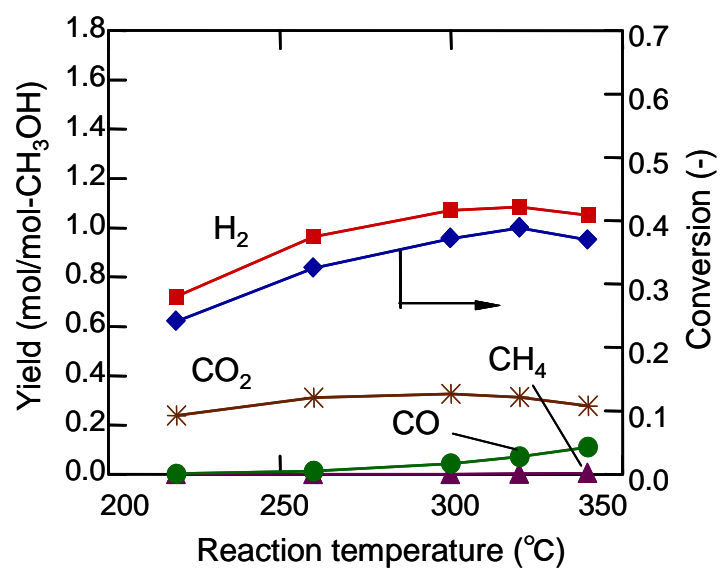


図 3.17 Cu10Zn1-900 触媒によるメタノール水蒸気改質結果
(金属担持量 18.8wt.% $S_{\text{BET}} = 261\text{m}^2/\text{g}$)

3) 触媒炭化時における昇温速度の影響

炭化昇温速度 2°C/min, 5°C/min, 8°C/min で作製した Cu₁₀Zn₁-700 触媒膜を 15 段マイクロリアクターに装填してメタノール水蒸気改質実験を行い、水素生成量について比較を行った。結果を図 3.18 に示す。先述したように、低速昇温により触媒を作製した方が触媒膜の機械的強度を低下させないためにも、比表面積の増大にも有利である。図 3.18 より、全ての反応温度域において 2°C/min で昇温して作製した触媒膜を使用した場合に水素生成量は最も高くなり、反応温度 220°C においては 2°C/min と 8°C/min で作製した触媒膜による水素生成量が最大 10% も異なる結果となった。以上より炭化温度のみならず炭化時間・炭化昇温速度といった炭化操作が触媒膜性能に大きく影響を与えることが示唆された。

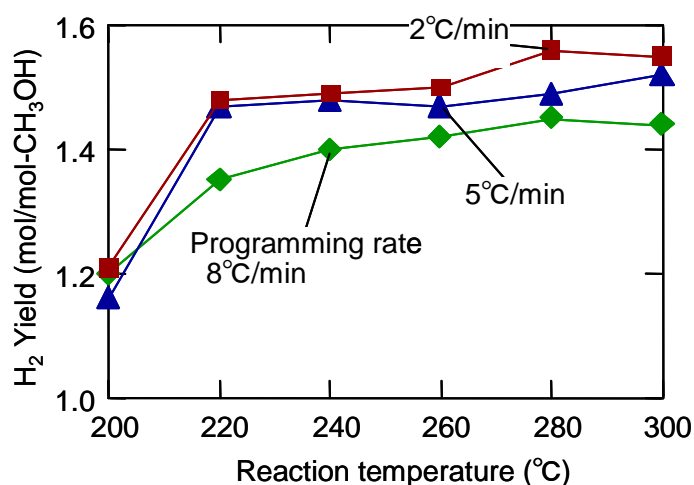


図 3.18 水素生成量に対する炭化昇温速度の影響

3.3.2 マイクロ改質器によるメタノール水蒸気改質

(1) マイクロリアクターと管型反応器の比較

反応温度 260°C において、接触時間(W/F:触媒重量/メタノールモル流量比)を操作因子として 15 段マイクロリアクターと従来の触媒充填層管型反応器の比較を行った。図 3.19～3.21 はそれぞれ転化率、水素生成量、CO 選択率(=CO/(CO+CO₂))について比較を示している。触媒は Cu₁₀Zn₁-700 を使用し、管型反応器には同一の触媒膜をメノウ乳鉢で細かく粉砕したものを使用した。触媒量はマイクロリアクター 1.73g、管型反応器 0.94g であるが、原料の流量を調整して同一の接触時間において比較を行った。図 3.19 より転化率を比較すると、各接触時間においてマイクロリアクターの方が管型反応器よりも高くなっている。接触時間 14kg-cat min/mol において水素生成速度を比較すると管型反応器で 0.086mol/kg-cat min に対して、マイクロリアクターでは 0.117 mol/kg-cat min であり、約 35% 程度の向上が見られる。また、水素生成量を比較しても、マイクロリアクターが管型反応器を上回っていることが確認できる。一方、

CO 選択率を比較すると、逆に管型反応器がマイクロリアクターを上回る結果となっている。この結果はマイクロリアクターではメタノール分解反応やメタン化反応が抑制され、メタノール水蒸気改質反応が選択的に進行していることを示唆している。以上より、開発したメタノール改質器は触媒の活性や比表面積の効果のみならず、マイクロ流路を用いることにより、水素生成量が増加することが示されたといえる。

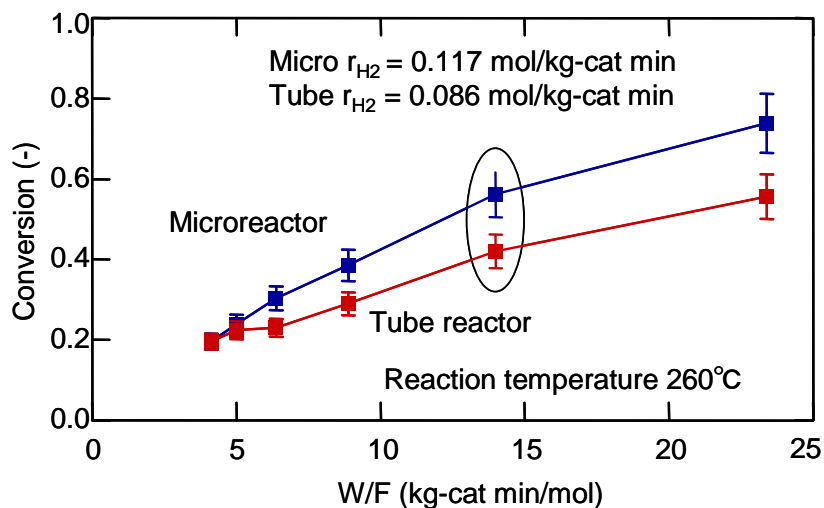


図 3.19 マイクロリアクターと従来の触媒充填型反応器の比較（転化率）

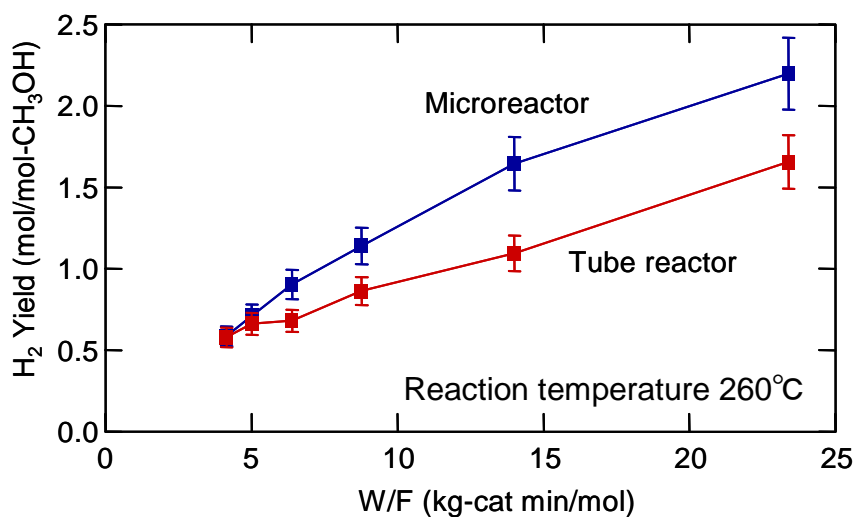


図 3.20 マイクロリアクターと従来の触媒充填型反応器の比較（水素生成量）

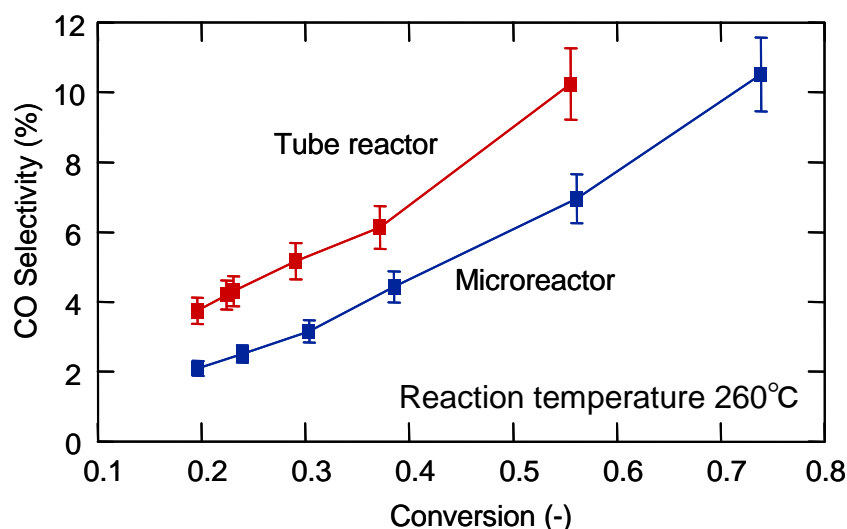
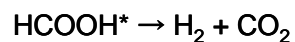
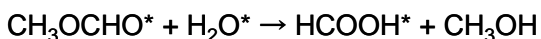
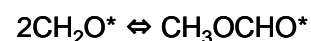
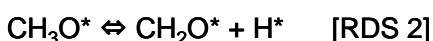
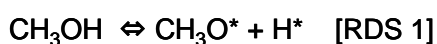


図 3.21 マイクロリアクターと従来の触媒充填型反応器の比較 (CO 選択率)

(2) メタノール水蒸気改質反応モデル

本研究で提案したマイクロリアクターを用いることにより、副反応が抑制された理由を考察するために、反応メカニズムについて考察を行う。これまで Cu/Zn 触媒を用いた水蒸気改質の反応モデルについては多数の研究者により提案されている。以下に代表的なモデルおよびモデルに基づいて得られた反応速度式を列挙するが、一般的には D.L. Trimm らのモデルのように、メタノールから脱水素する過程及び活性点に吸着した methoxy から脱水素する過程が律速段階(図 3.22)であり、これらについては Lee や Amphlett らのモデルでも同様である。

D.L. Trimm らによる水蒸気改質反応モデル



$$-r_{\text{SR}} = \frac{kK_1(P_M / \sqrt{P_{\text{H}_2}})}{(1 + K_1(P_M / \sqrt{P_{\text{H}_2}}))(1 + \sqrt{K_2 P_{\text{H}_2}})}$$

John C. Amphlett らによる水蒸気改質反応モデル

$$-r_{SR} = \frac{k_{CH_3O}(K_{CH_3OH}/\sqrt{K_{H_2}})(P_{CH_3OH}/\sqrt{P_{H_2}})}{(1+(K_{CH_3OH}/\sqrt{K_{H_2}})(P_{CH_3OH}/\sqrt{P_{H_2}})+\sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2} (C_s^T)^2$$

Jin Kyung Lee らによる水蒸気改質反応モデル

$$-r_{SR} = \frac{kK_1P_M/\sqrt{K_3P_H}}{(1+K_1P_M/\sqrt{K_3P_H}+1/\sqrt{K_3P_H})^2}$$

これらのモデルでは、CO はメタノール改質反応からは生成せず、直接 CO₂ が生成する。したがって、CO の生成はメタノールの分解やシフト反応などの副反応によるものである。また、Langmuir-Hinshelwood 型で表記されるこれらの反応速度式の特徴として、①メタノール過剰状態では反応速度式は水素とメタノール分圧のみで表記され、H₂O や CO₂, CO 分圧には影響を受けない、②水素分圧の上昇により反応速度は低下するといった点が挙げられる。

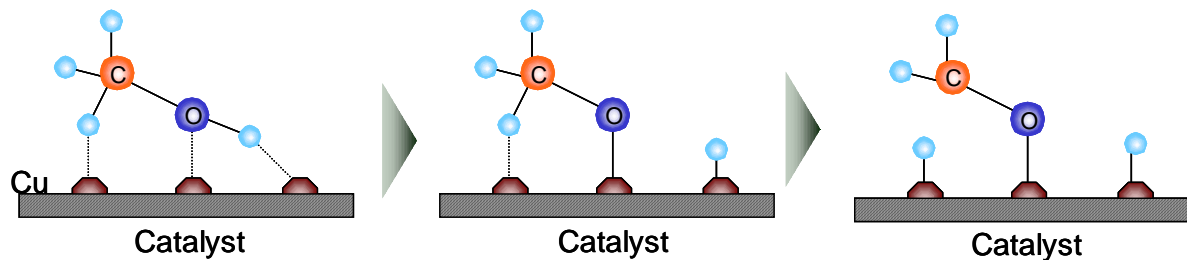


図 3.22 メタノール水蒸気改質反応における律速段階

(3) マイクロ流路内における反応メカニズム

流路幅 500 μm のマイクロ流路内 Re 数は約 1.29 (表 3.3 参照) であり、マイクロ空間には図 3.23 のような層流が形成されている。したがって、原料であるメタノールや生成物は拡散によりマイクロ空間を移動すると考えられる。触媒上で生成した水素は、拡散係数が大きいいため、マイクロ空間内との水素濃度差を推進力としてマイクロ空間内への拡散が促進される。その結果、水素の吸脱着平衡が脱着側へ移行し、さらにメタノールを触媒膜上に吸着させやすい環境を形成させることができる。図 3.24 は、本マイクロリアクターを用いたメタノール分解における反応器内の水素濃度分布を CFD シミュレーションにより解析した結果である。図より、水素分子がマイクロ空間内の層流形成に沿って拡散していることが確認できる。これらの結果から、触媒付近の水素濃度はマイクロリアクターの方が管型反応器より低い状態を維持し、反応速度の上昇、転化率向上に寄与していると考えられる。

表 3.3 Re 数算出に用いたパラメータ

ρ (He)	1.8×10^{-1} (kg/m ³)
μ (He)	3×10^{-6} (mg/m \cdot s)
相当直径	9.8×10^{-4} (m)
体積流量	20 (ml/min)
断面平均速度	2.2×10^{-2} (m/s)

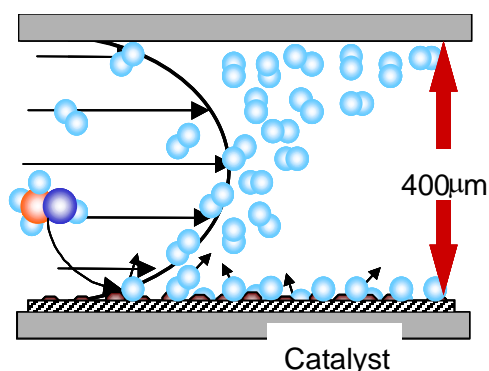


図 3.23 マイクロ流路内の層流形成と水素拡散モデル

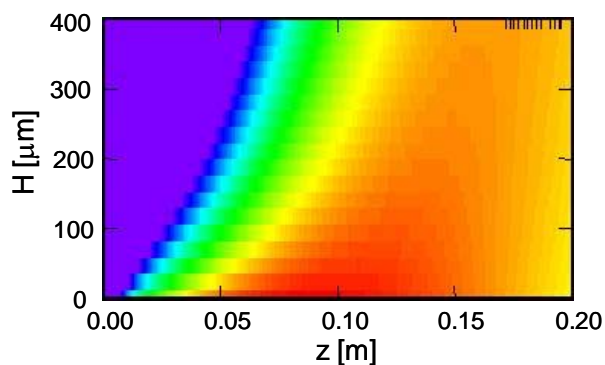


図 3.24 CFD シミュレーションによる水素濃度分布 (Methanol decomposition)

また、マイクロリアクターを用いることにより水素の選択性が向上することが認められたが、その理由としては図 3.25 に示すように管型反応器では水蒸気改質により生成した水素、CO が反応器から取り出される前に、再度活性点に吸着しメタン化反応等が起こる可能性が高いのに対し、本マイクロリアクターにおいては一度マイクロ空間に拡散した水素は再び触媒膜に接触せず系外に取り出される可能性が高いため、水素選択率が優れていたものと考えられる。しかしながら、このようなマイクロの特性がいつも有利に働くとは限らない。本マイクロリアクターを用いたメタノールの分解反応では、流路幅を $1000 \mu\text{m}$ 程度まで大きくすると、メタノールの触媒膜への接触効率が大幅に低下し、転化率は大きく減少した。したがって、マイクロリアクターではその反応系に応じたマイクロ流路幅など適切な反応器形状の選定が非常に重要になると考えられる。

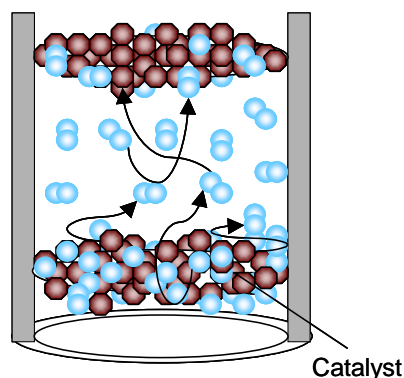


図 3.25 管型反応器内での水素拡散モデル

(4) H_2 rich 条件下における水蒸気改質実験結果

触媒上に吸着した水素がメタノール改質の転化率に与える影響を検討するため、水蒸気改質実験を行う前にマイクロリアクターに水素ガスを 30 分間供給し、ある程度活性点に水素を吸着させた後にメタノールの水蒸気改質を行った。結果を図 3.26 に示す。300℃以下の反応温度では吸着水素が活性点を被覆し、触媒膜付近の水素濃度が上昇して反応速度が低下した結果、転化率が低下している。しかし、300℃以上では水素の拡散速度が大きく、吸着した水素は即座にマイクロ空間へ拡散するため、転化率への影響はほとんど見られない。これは高温において水素の吸着量が小さいことも影響していると推測される。同時に $S/M=1.8$ の改質結果も示したが、 $S/M=1$ の転化率とほとんど変化は無く、先述した反応モデルの様にメタノール過剰状態においては、転化率は水の分圧にほとんど依存しないことも確認できた。

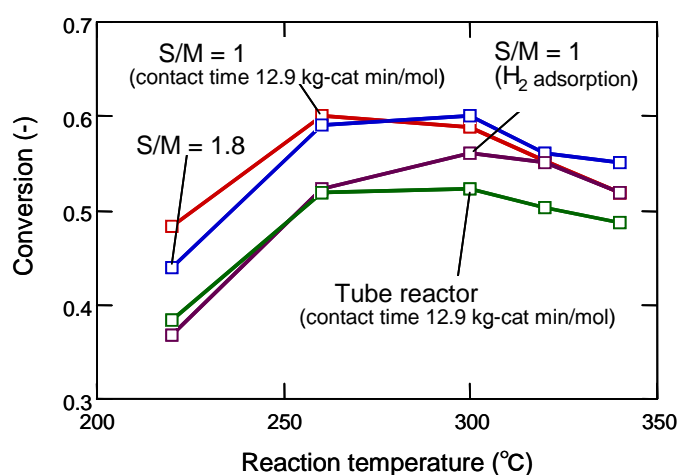


図 3.26 H_2 rich 条件下における水蒸気改質反応結果

(5) コンパクト改質器としての可能性の検討

本マイクロ改質器を自動車に搭載することを想定し、その可能性について検討した。本研究では反応場の総体積（マイクロリアクター15段） 6.75cm^3 において最大 6.16ml/min の水素製造に成功した。 40kW に相当する 200L/min の水素量（自動車必要出力 $40\sim 60\text{kW}$ ）を得るためには、燃料電池効率を 60% として約 380L の装置体積が必要であり、現在のところ生成する水素の量が不足している。しかし、反応率の向上によってある程度改善されると可能性がある。現在 15 段マイクロリアクターを用いた場合、 300°C で反応率が約 0.6 であるが、仮にこの条件において反応率を 1 に近づけることができれば、必要装置体積を 220L まで小さくすることができる。また、現在の触媒調製法はイオン交換法を採用しているため、金属担持量が $20\text{wt.}\%$ 前後となる。したがって、それ以上の金属量を担持させることが難しく、反応率が向上しないといった問題がある。今後は、金属担持量を増大できる触媒調製法の開発と、デバイスのナンバリングアップとあわせて、更なる反応率の向上が課題となる。また、本マイクロリアクターを用いたメタノール分解に関する研究では、マイクロ流路幅を $200\mu\text{m}$ まで小さくした時に最大の水素収率を得ている。本研究ではマイクロ流路幅を $500\mu\text{m}$ で一定とした為、マイクロ流路幅の影響は不明であるが、メタノール分解反応の場合と同様の傾向が見られるのであれば、マイクロ流路幅の縮小によって、さらなる転化率・水素収率の向上とデバイスのコンパクト化が期待できる。さらに、図 3.27 に示すようにマイクロ流路幅を小さくするだけでなく、SUS 製プレートの上に触媒膜を設置できるようなデバイス改良によっても反応性向上が見込める。単純にマイクロ流路幅を $200\mu\text{m}$ とすることで反応器体積は約半分、上下に触媒膜を設置することで水素収率を倍増できれば、 40kW に必要な装置体積は $50\sim 60\text{L}$ まで小さくすることが可能であり、非常にコンパクトな改質システムが構築できる可能性がある。

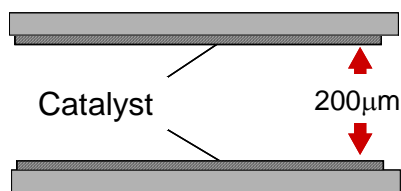


図 3.27 デバイス改良例

3.4 マイクロリアクターの優位性に関する反応工学的検討

これまでの検討から、提案したマイクロリアクターを用いて拡散により反応器内の濃度分布を制御することで、触媒反応における目的生成物の収率を向上できることを明らかにした。本節では CFD シミュレーションを用いて、複合反応においてマイクロリアクターが有利となる反応条件について反応工学的な検討を行った。

3.4.1 シミュレーションの方法

反応系は式(3.5)に示した簡単な逐次反応とした。原料は A、目的生成物は中間体の P、副生成物は Q となる。CFD シミュレーションは、図 3.28 に示す提案したマイクロリアクターを模した壁面触媒装填型のマイクロリアクターと従来の触媒充填型反応器のそれぞれについて行った。壁面触媒装填型マイクロリアクターでは、原料 A が壁面に装填した触媒充填層内に拡散して反応が進行し、生成した P および Q はバルク中に拡散する。なお、触媒充填層の厚さを $100\ \mu\text{m}$ とし、触媒充填層での境膜物質移動抵抗は無視した。計算パラメータは、反応速度定数 $(k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2})$ 、拡散係数 (D_A, D_P, D_Q) 、流路幅 (h) 、原料入口濃度 (C_{A0}) 、体積流量 (v) 、触媒密度 (ρ) であるが、原料入口濃度 $C_{A0} = 24.0\ \text{mol m}^{-3}$ 、体積流量 $v = 4.78 \times 10^{-8}$ 、触媒密度 $\rho = 1522\ \text{kg-cat m}^{-3}$ は固定値とした。また、流路内の流速は流路内のすべての位置において等しいと仮定した。

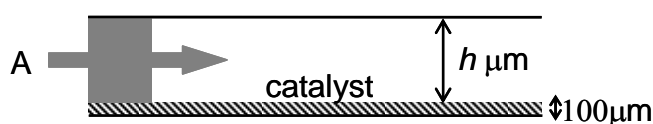
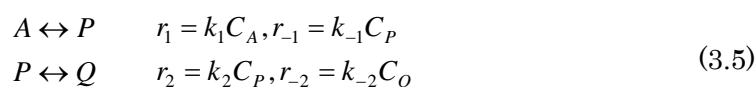


図 3.28 壁面触媒装填型マイクロリアクターの概略図

3.4.2 マイクロリアクターの有効性の発現

シミュレーションによって、壁面触媒装填型マイクロリアクターの有効性が発現した（目的生成物 P の選択率および収率が向上した）例を図 3.29～3.31 に示す。これらは表 3.4 に示したパラメータを用いてシミュレーションを行ったときの結果であり、図 3.29 は原料 A の転化率、図 3.30 は目的生成物 P の選択率、図 3.31 は目的生成物 P の収率と接触時間との関係を示している。転化率については、図 3.29 のように、いかなるパラメータにおいてもマイクロリアクターが充填型反応器を上回ることが起こらない。これは、マイクロリアクターでは触媒表面での原料濃度が低くなり、未反応のまま系外に取り出される割合が高くなるためである。一方、図 3.30 のように選択率についてはマイクロリアクターが充填型反応器を上回ることがある。詳細については後述するが、これは触媒表面で生成した目的生成物 P がバルクガス中に拡散することで二段目の反応が抑制されるためである。

これらの結果より、マイクロリアクターを用いることで転化率の低下と選択率の向上が同時に引き起こされ、ある条件下では図 3.31 のようにマイクロリアクターによる収率の向上が得られる。それらはすべて反応速度定数、拡散係数、流路幅等のパラメータに依存する。したがって、各パラメータがマイクロリアクターの有効性に与える影響を検討することにより、マイクロリアクターが有効となる均一系触媒反応の分類が可能になると考え、次節から各パラメータ

の影響について詳細に検討する。

なお、転化率が増加しないのは、本シミュレーションで扱っている系が、式(3.5)のように単純な一次の速度式で表されるためである。メタノール改質反応のような Langmuir 型等の速度式で表される場合は、反応阻害物質の濃度が反応速度に寄与するため、転化率・選択率がともに向上する場合もあり得ると考えられる。

表 3.4 計算に使用したパラメータ

k_1	1.0×10^{-3}	$[\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$	D_A	1.0×10^{-7}	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
k_{-1}	1.0×10^{-3}	$[\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$	D_P	1.0×10^{-7}	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
k_2	1.0×10^{-2}	$[\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$	D_Q	1.0×10^{-8}	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
k_{-2}	1.0×10^{-2}	$[\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$	h	900	$[\mu\text{m}]$

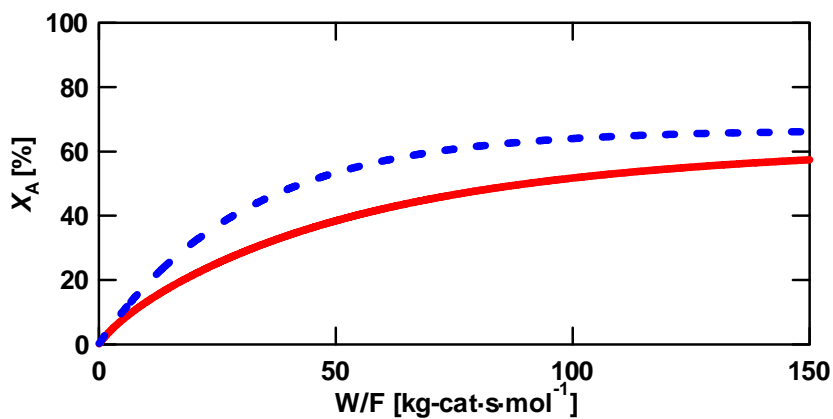


図 3.29 A の転化率の比較

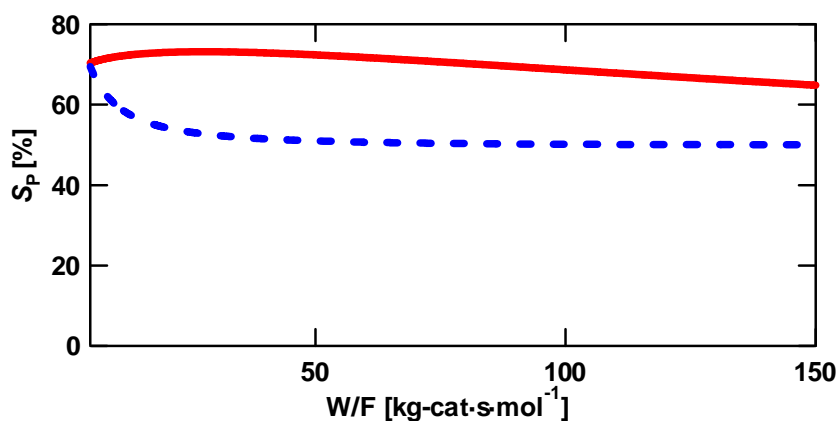


図 3.30 P の選択率の比較

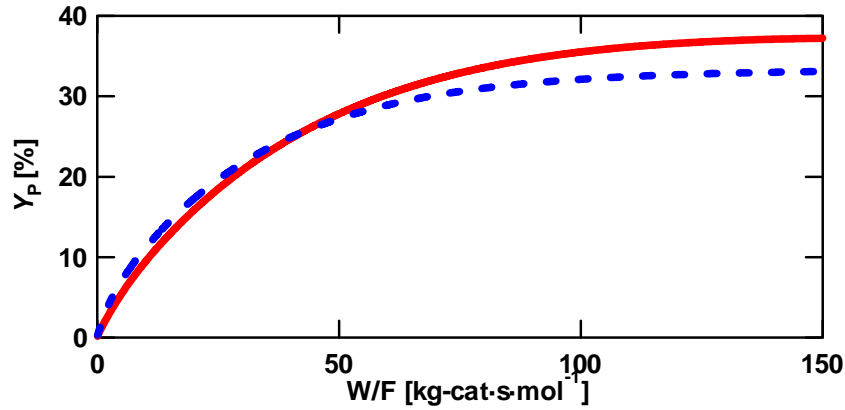


図 3.31 P の収率の比較

— 壁面触媒装填型マイクロリアクター
 - - - 触媒充填型反応器

3.4.3 無次元数の導入

パラメータによる分類を行うにあたり、無次元数を導入した。その導出方法を以下に示す。
 成分 P について触媒表面における物質収支式は

$$-v_z \frac{\partial C_P}{\partial z} + D_P \left(\frac{\partial^2 C_P}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_P}{\partial z^2} \right) + (k_1 \rho C_A + k_{-2} \rho C_Q - k_{-1} \rho C_P - k_2 \rho C_P) = 0 \quad (3.6)$$

で表される。この式に次に示す無次元数

$$\tau = \frac{D_A}{h^2 v_z} z, Y = \frac{y}{h}, c_A = \frac{C_A}{C_{A0}}, c_P = \frac{C_P}{C_{A0}}, c_Q = \frac{C_Q}{C_{A0}} \quad (3.7)$$

を導入すると、次式のように変形される。

$$-\frac{\partial c_P}{\partial \tau} + \frac{D_A}{D_P} \frac{\partial^2 c_P}{\partial Y^2} + \frac{D_A D_P}{h^2 v_z^2} \frac{\partial^2 c_P}{\partial \tau^2} + \frac{k_1 \rho h^2}{D_A} \left\{ \left(c_A + \frac{k_2}{k_1} \frac{1}{K_2} c_Q - \left(\frac{1}{K_1} + \frac{k_2}{k_1} \right) c_P \right) \right\} = 0 \quad (3.8)$$

成分 A, Q においても、同様に触媒表面での物質収支式を立て無次元化を行うと、軸方向の拡散の影響が小さいとき触媒表面での濃度変化は、

$$\frac{D_A}{D_Q}, \frac{D_P}{D_Q}, \frac{k_2}{k_1}, \frac{k_i \rho h^2}{D_j} \quad (3.9)$$

に依存する ($i = 1, 2, j = A, P, Q$)。このように導出された無次元数を用いて、マイクロリアクターによる最大収率が充填型反応器を上回る条件の検討を行った。なお、平衡定数 K_1 (k_1 / k_{-1})、

$K_2 (k_2 / k_{-2})$ は1とした。

3.4.4 各パラメータの影響

(1) 反応速度定数の比(k_2/k_1)による影響

k_2 / k_1 は1段目の反応速度に対する2段目の反応速度の比を示す無次元数である。この無次元数の影響を検討するために、 $k_2 / k_1 = 10$ および $k_2 / k_1 = 0.1$ の場合において CFD シミュレーションを行った。なお、パラメータは $k_2 / k_1 = 10$ の場合は表 3.5 に、 $k_2 / k_1 = 0.1$ の場合は表 3.6 に示した値を用いた。図 3.32～3.33 にシミュレーションの結果を示す。なお、どちらの場合も他の無次元数は、 $\phi = 121.5$ 、 $D_A / D_Q = 10$ 、 $D_P / D_Q = 10$ となる。

$k_2 / k_1 = 10$ では、1段目の反応が律速となるため、充填型反応器では2段目の反応の進行を抑えることが困難であるが、壁面触媒装填型マイクロリアクターでは目的生成物 P がバルク中に拡散することを利用し、接触時間を制御することで1段目の反応を選択的に進行させることが可能となる。

一方、 $k_2 / k_1 = 0.1$ では2段目の反応が律速となるため、充填型反応器でも接触時間を制御することで2段目の反応を抑制することが可能となる。むしろ、最大収率を比較するとマイクロリアクターの方が充填型反応器より低くなっている。この要因は、マイクロリアクターでは、接触時間の増加に対して転化率が緩やかに増加するため、同時に2段目の反応も進行しやすいのに対して、充填型反応器では1段目の反応が迅速に進行し、ある転化率から2段目の反応が急速に進行するため、1段目の反応のみで制御しやすいためである。すなわち、マイクロリアクターでは目的生成物 P のバルク中への拡散による二段目の反応抑制効果よりも、緩やかな転化率の増加による二段目の反応の促進効果が強く、最大収率が抑えられる結果となる。したがって、この場合は触媒充填型のマイクロリアクターを用いるなどして、接触時間を最適に制御することで高い収率が得られる。

なお、 $k_2 / k_1 > 1$ の場合、充填型反応器では2段目の反応を制御することが難しく、平衡収率を上回ることが不可能であることが確認されている。したがって、以下では $k_2 / k_1 > 1$ において、マイクロリアクターによって P の収率が平衡値を上回る（充填型反応器での収率を上回る）条件の検討を行う。

表 3.5 $k_2 / k_1 = 10$ の場合のパラメータ

k_1	1.0×10^{-3}	$[\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$	D_A	1.0×10^{-7}	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
k_{-1}	1.0×10^{-3}	$[\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$	D_P	1.0×10^{-7}	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
k_2	1.0×10^{-2}	$[\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$	D_Q	1.0×10^{-8}	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
k_{-2}	1.0×10^{-2}	$[\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$	h	900	$[\mu\text{m}]$

表 3.6 $k_2 / k_1 = 0.1$ の場合のパラメータ

k_1	1.0×10^{-2}	$[\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$	D_A	1.0×10^{-7}	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
k_{-1}	1.0×10^{-2}	$[\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$	D_P	1.0×10^{-7}	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
k_2	1.0×10^{-3}	$[\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$	D_Q	1.0×10^{-8}	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
k_{-2}	1.0×10^{-3}	$[\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$	h	900	$[\mu\text{m}]$

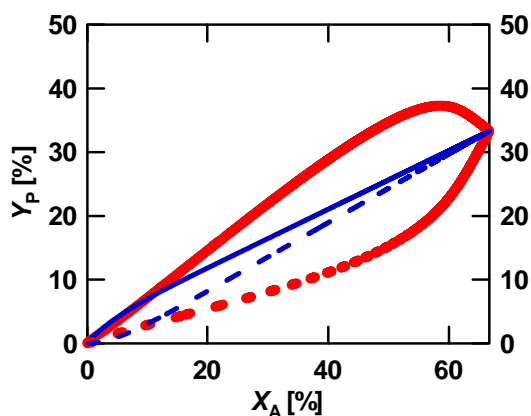


図 3.32 $k_2 / k_1 = 10$ の場合の収率の変化

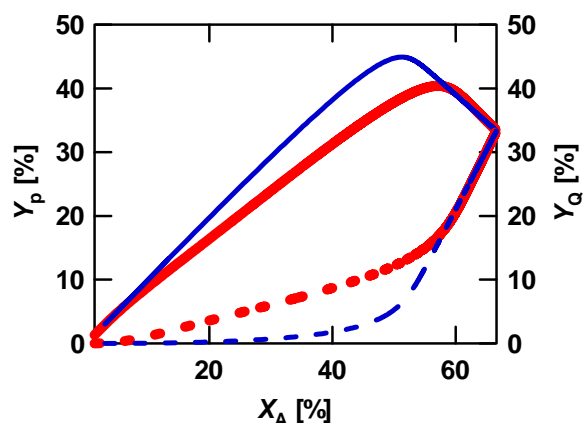


図 3.33 $k_2 / k_1 = 0.1$ の場合の収率の変化

- 壁面触媒装填型マイクロリアクターにおける P の収率
- 壁面触媒装填型マイクロリアクターにおける Q の収率
- 触媒充填型反応器における P の収率
- - - 触媒充填型反応器における Q の収率

(2) 拡散速度に対する反応速度の比($\phi = k_i \rho h^2 / D_j$)の影響

1) 無次元数 ϕ について

次に、 $\phi = k_i \rho h^2 / D_j$ による影響について検討する。 ϕ は拡散係数に対する反応速度の比を示す無次元数である。この無次元数は、反応律速か拡散律速かを判断する基準であり、 $\phi < 1$ で反応律速、 $\phi > 10^3$ で拡散律速となる。なお、 k_i は k_1 , k_2 の小さい方の値とし、 D_j は D_A , D_P , D_Q のうち最も小さい値とした。以下では $k_2 / k_1 > 1$ において、 ϕ の値による P の収率への影響を検討した。

2) 反応律速の場合

反応律速下 ($\phi = 1.2 \times 10^{-1}$) におけるシミュレーションの結果を図 3.34～3.37 に示す。パラメータは表 3.7 に示した通りである。図 3.34 は目的生成物 P の収率の接触時間に対する変化を比較したグラフで、図 3.35～3.37 はマイクロ流路内の各成分の濃度分布を示したものである。

反応律速下では、壁面触媒装填型マイクロリアクターにおいても流れに垂直な方向への濃度分布が一様となるため、壁面触媒装填型マイクロリアクターおよび触媒充填型反応器では同じ収率が得られることが確認された。

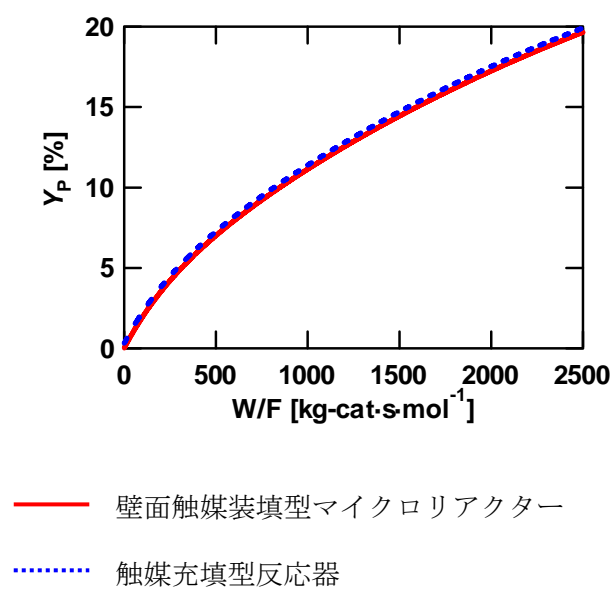


図 3.34 拡散律速の場合の収率の比較

表 3.7 反応律速下でのパラメータ

k_1	1.0×10^{-5}	$[\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	D_A	1.0×10^{-6}	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
k_{-1}	1.0×10^{-5}	$[\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	D_P	1.0×10^{-6}	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
k_2	1.0×10^{-4}	$[\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	D_Q	1.0×10^{-7}	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
k_{-2}	1.0×10^{-4}	$[\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	h	900	$[\mu\text{m}]$

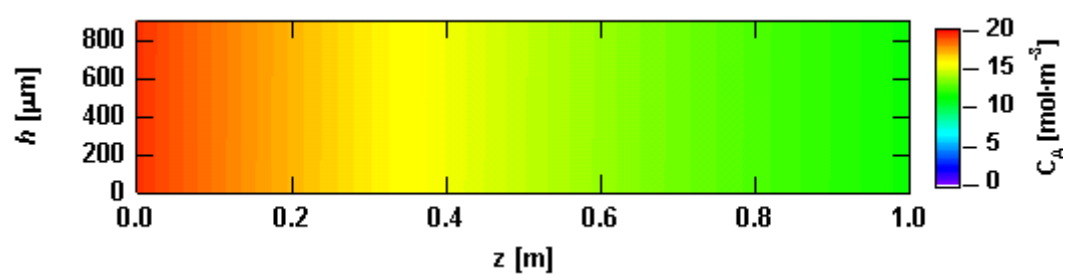


図 3.35 A の流路内濃度分布

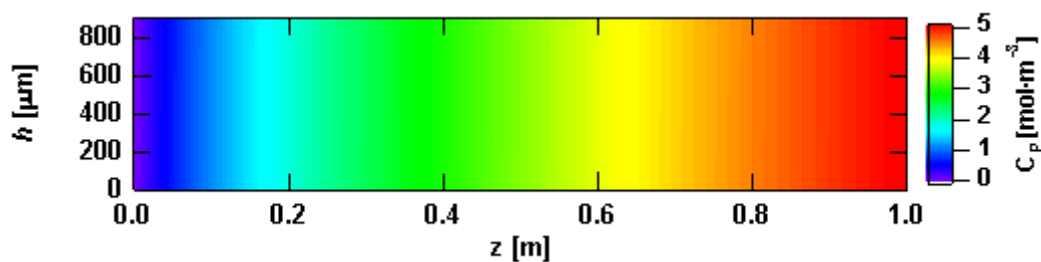


図 3.36 P の流路内濃度分布

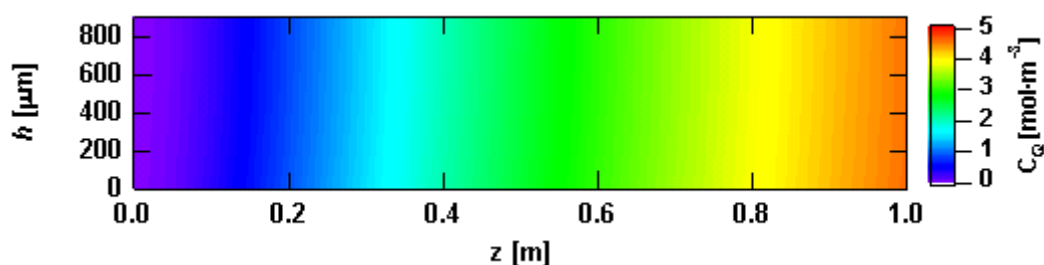


図 3.37 Q の流路内濃度分布

3) 拡散律速の場合

拡散律速下 ($\phi = 1.2 \times 10^3$) におけるシミュレーションの結果を図 3.38～3.40 に示す。パラメータは表 3.8 に示した通りである。図 3.38 は原料 A の転化率、図 3.39 は目的生成物 P の選択率、図 3.40 は目的生成物 P の収率と接触時間との関係を示している。この条件では、ある接触時間以上では平衡収率を超える収率が得られた。拡散律速下においては触媒付近では平衡に近い状態になっているが、バルク中は平衡制約を受けず、拡散速度の違いによって各成分の濃度分布が形成される。つまり、生成物の拡散係数の比 (D_P / D_Q) が選択率に大きな影響を与える。したがって、目的生成物 P の拡散速度が相対的に速い条件下では、バルク中における P 分率は高くなり、ある接触時間以上において充填型反応器の収率を上回る状態が存在する。

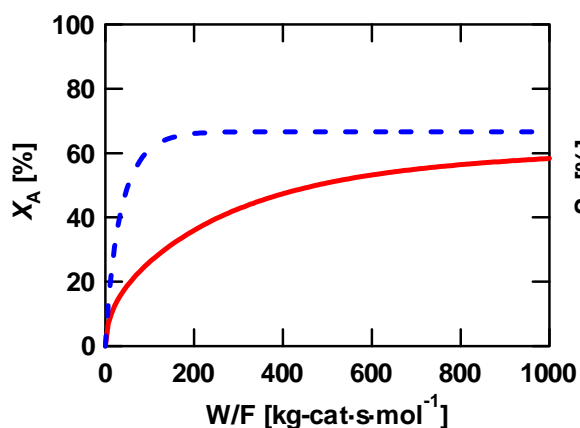


図 3.38 A の転化率の比較

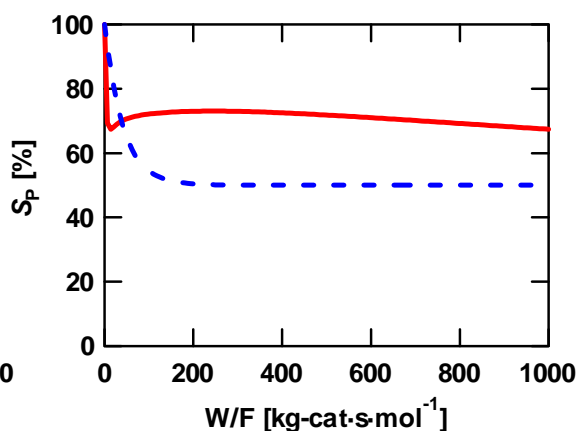


図 3.39 P の選択率の比較

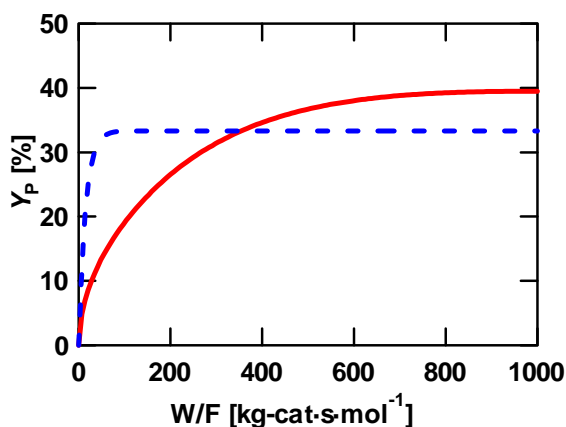


図 3.40 P の収率の比較

表 3.8 拡散律速下におけるパラメータ

k_1	1.0×10^{-3}	$[\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	D_A	1.0×10^{-8}	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
k_{-1}	1.0×10^{-3}	$[\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	D_P	1.0×10^{-8}	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
k_2	1.0×10^{-3}	$[\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	D_Q	1.0×10^{-9}	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
k_{-2}	1.0×10^{-3}	$[\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	h	900	$[\mu\text{m}]$

(3) 拡散係数の比による影響

拡散律速下では拡散係数の比が選択率に大きな影響を与えると述べた。そこで、拡散律速下において、拡散係数の比 D_A / D_Q および D_P / D_Q がどのように収率に影響を与えるかを検討した。拡散律速下 ($\phi = 1.2 \times 10^3$) において、拡散係数の比 D_A / D_Q および D_P / D_Q をそれぞれ 1 から 10 まで変化させ、最大収率を計算した。そのときの平衡収率に対する最大収率の比 Ψ を図 3.41 に示す。図 3.41 から、A と P の拡散係数が Q の拡散係数と比較して大きいほど、 Ψ は増加することがわかる。これより、A と P の拡散係数が Q の拡散係数より数倍程度大きければ、マイクロリアクターによる収率の向上が見込まれることが確認された。

図 3.42、3.43 に $D_A / D_Q = D_P / D_Q = 1$ および $D_A / D_Q = D_P / D_Q = 8$ における各成分の流路内濃度分布を示す。 $D_A / D_Q = D_P / D_Q = 1$ の場合は、平衡状態に保たれた触媒表面から P と Q が同じ速度でバルク中に拡散して等しい濃度分布が形成される。一方、 $D_A / D_Q = D_P / D_Q = 8$ の場合は、平衡状態に保たれた触媒表面から、P は迅速にバルク中に拡散するのに対して Q は触媒表面付近に滞留するため、2 段目の反応が抑制され P の収率が向上すると考えられる。

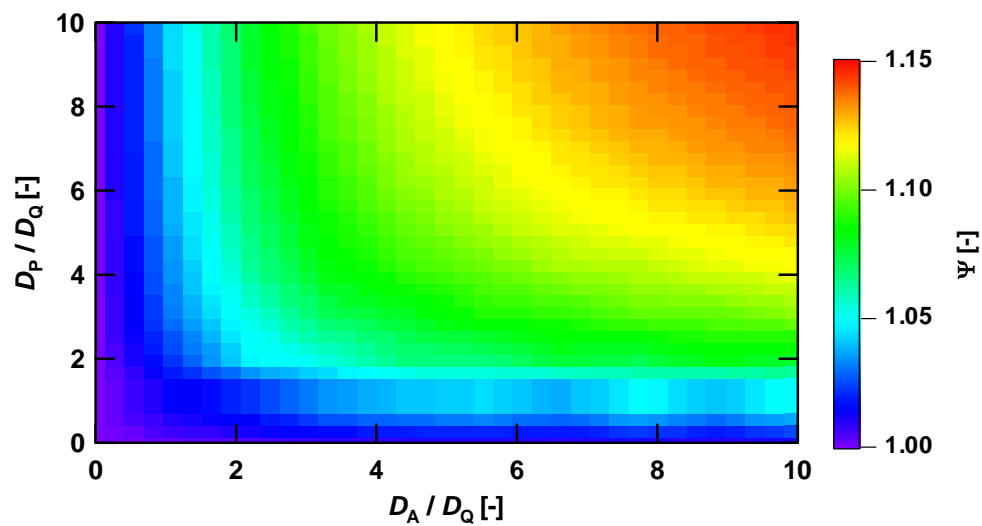


図 3.41 拡散係数の比による影響

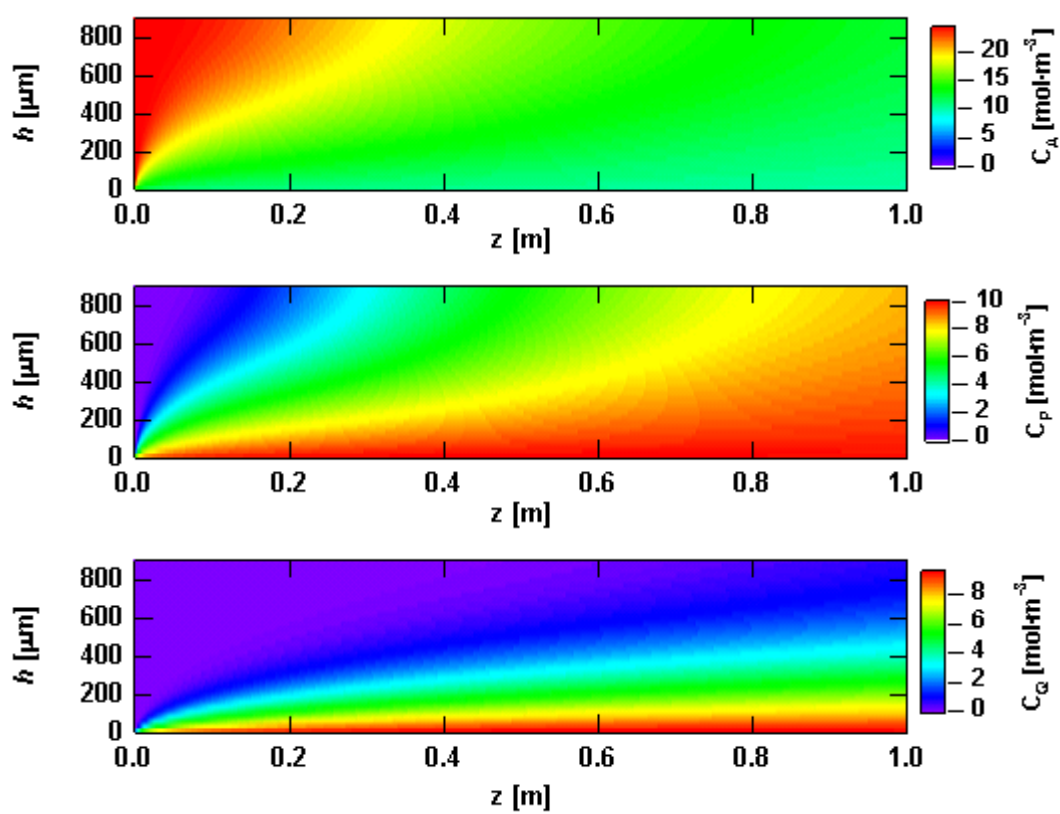


図 3.42 拡散律速下, $D_A / D_Q = D_P / D_Q = 1$ における流路内濃度分布
(上から A, P, Q の濃度分布)

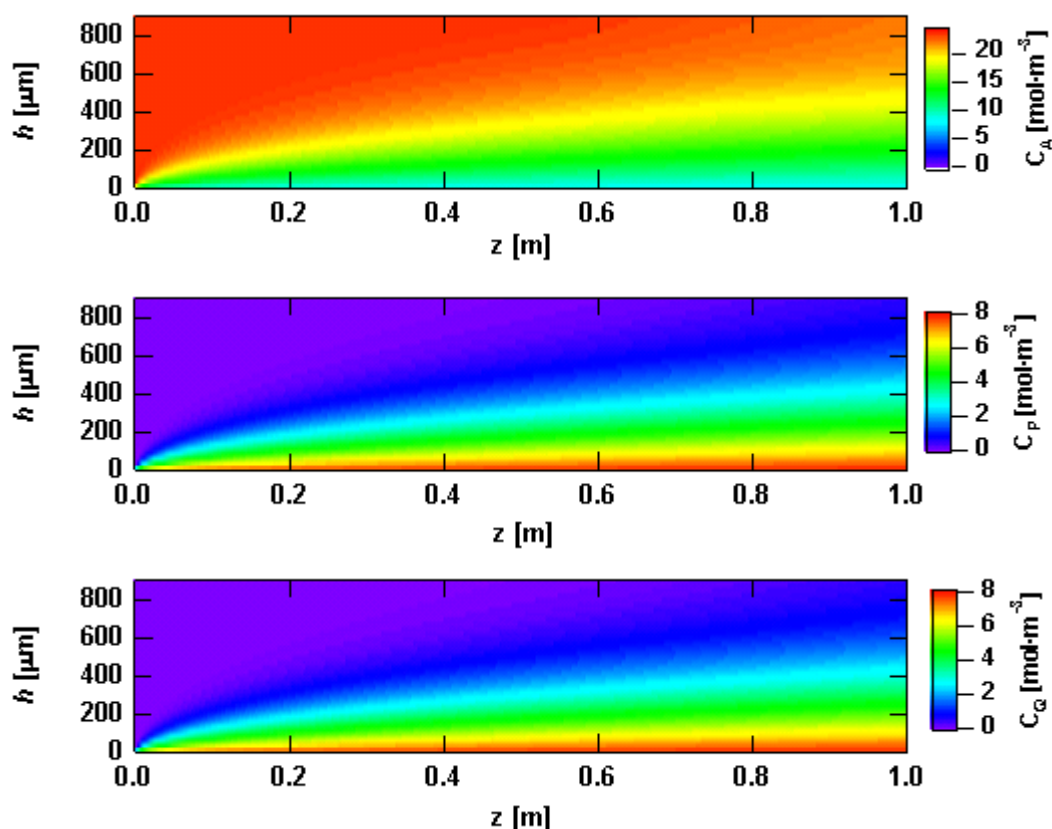


図 3.43 拡散律速下, $D_A / D_Q = D_P / D_Q = 8$ における流路内濃度分布
(上から A, P, Q の濃度分布)

(4) パラメータによる影響の整理

本節で述べたパラメータによる影響を整理すると以下ようになる。

中間体を目的生成物とする逐次反応において、

- ・ 2 段目の反応が相対的に遅い場合は、触媒充填型反応器を用いて接触時間を制御することにより、中間目的生成物を高選択率で得られる。
- ・ 2 段目の反応が相対的に速い場合は、触媒充填型反応器では反応を制御することは困難である。
- ・ 2 段目の反応が相対的に速い場合でも、拡散律速かつ反応物と目的生成物の拡散係数が副生成物の拡散係数より大きければ、壁面触媒装填型マイクロリアクターを用いて目的生成物を高収率で取り出すことが可能となる。

以上の検討から、壁面触媒装填型マイクロリアクターが有効となる条件とは、目的生成物がバルクガス中に拡散して、マイクロ流路内に理想的な濃度分布を形成する場合であることがわかった。

3.4 まとめ

反応・触媒エレメントを組み合わせるという設計概念に基づいて作製したアセンブル型マイクロリアクター用の金属担持炭素膜触媒の開発とそれを用いたメタノール水蒸気改質による水素製造を行い、以下の結果が得られた。

- ・ 作製した Cu/Zn 担持薄膜炭素触媒膜はイオン交換時に金属塩重量比を変化させることで各金属の担持量のある程度操作することができる。
- ・ 本触媒膜はメタノール水蒸気改質実験において 300℃以上の高温域であってもメタン化反応を抑止し、非常に効率よくメタノールから水素に転化できる触媒であるといえる。
- ・ 本触媒の性能は炭化操作に大きく依存するため、触媒粒子のシンタリングの進行を抑止する炭化温度範囲内でマイクロ孔を発達させ比表面積を増大させることが重要である。
- ・ マイクロ空間内の層流形成が水蒸気改質の反応性・選択性に大きく寄与していることを示し、CFD シミュレーションの結果からも本マイクロデバイスの優位性を明らかにした。